

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

CAROLINA VICENTE MORAES

**TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE POLIARAMIDA COM LÍQUIDOS  
IÔNICOS IMIDAZÓLICOS**

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia de Materiais

PORTO ALEGRE - RS  
2017

# **TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE POLIARAMIDA COM LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS**

CAROLINA VICENTE MORAES

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGE3M/UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker (IQ/UFRGS)

PORTO ALEGRE - RS  
2017



Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPG3M/UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker (IQ/UFRGS)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler (IQ/UFRGS)

Prof. Dra. Kátia Bernardo Gusmão (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior (UFCEG)

---

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho  
àqueles que acreditam em meus sonhos.  
Gastão, Fátima e Adriana.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos orientadores Sandro Amico e Henri Schrekker pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao LAMOCA, pela fácil e descomplicada disponibilidade do equipamento de infravermelho.

Ao ELETROCOR, por disponibilizar inúmeras vezes a politriz e o microscópio ótico, mesmo em horários alternativos.

Aos meus colegas Andrea, Luis Eduardo, Stephanie, Alan, Laís, Ana Paula, Marcelo e Matheus, pelo carinho, consolos, risadas e todo apoio moral e científico.

Ao meu colega Vinicius, pelo apoio durante o trabalho.

À Rafaela e ao Leonardo, por todos os testes mecânicos realizados.

Ao Luís, pela ajuda na fabricação dos compósitos.

Aos meus colegas do laboratório E206, pelas inúmeras ajudas prestadas à colega de laboratório de quase “primeira viagem”.

Ao LAMEF, ao Professor Thomas Clark e ao Rogério, pela usinagem com jato d’água.

À DuPont, pelo fornecimento das fibras e do tecido de Kevlar.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

À família Atz Dick, pelos conselhos, carinho, e por ser minha segunda família.

À Bruna Donamore, pela companhia e ajuda, mesmo em momentos tediosos.

À minha irmã, Adriana, e à minha quase irmã, Alyssia, pelo zelo e pela incansável disponibilidade.

Ao Pedro, pelo apoio e inspiração para a execução deste trabalho e por tornar este período infinitamente mais fácil e divertido.

Aos meus pais, por estarem sempre presentes, mesmo longe, e pelo apoio incondicional.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de materiais compósitos. Fonte: Rawlings e Matthews, 1999. ....	3
Figura 2 - Ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida. ....	6
Figura 3 - Grupo oxirano/epóxido (a) e reação de formação do monômero DGEBA (b). ....	7
Figura 4 - Reação de reticulação da resina epoxídica. Fonte: Gilbert, 2016. ....	8
Figura 5 - Reação de terminação da polimerização da resina epoxídica. Fonte: McCoy <i>et al</i> , 2016. ....	8
Figura 6 – Estruturas químicas dos tipos de poliamidas aromáticas comercializadas. Fonte: Denchev e Dencheva, 2012. ....	9
Figura 7 – Estruturas moleculares da <i>p</i> -fenilenodiamina (a) e do cloreto de tereftaloila (b). Fonte: Ahmed <i>et al.</i> , 2014. ....	9
Figura 8 – Reação de policondensação entre PPD e TCL para produzir o PPTA. Fonte: Zhang <i>et al.</i> , 2010. ....	10
Figura 9 - Processo de fiação da aramida. Fonte: Ahmed <i>et al.</i> , 2014. ....	10
Figura 10 - Estrutura radial formada por laminas de PTTA. Fonte: DuPont. ....	11
Figura 11 - Morfologia da fibra de aramida comercial (a) e tratada por plasma (b). Fonte: Li <i>et al.</i> 2014. ....	12
Figura 12 - Influência do tempo de irradiação de UV na resistência mecânica da fibra. Fonte: Sa et al., 2015. ....	13
Figura 13 - Resultados dos testes de ângulo de contato e <i>pull-out</i> obtidos pelo tratamento com fluorização e tratamento com silanos. Fonte: Cheng <i>et al.</i> , 2016a. ....	14
Figura 14 – Estruturas químicas dos cátions (a) e dos ânions (b) mais comuns dos LI. Fonte: Seki <i>et al.</i> , 2006. ....	17
Figura 15 – Posições dos prótons do cátion imidazólico. Fonte: Schrekker <i>et al.</i> , 2008. ....	17
Figura 16 - Representação da interação entre PPTA e LI de cátion fosfônio. Fonte: Dewilde <i>et al.</i> , 2016. ....	19
Figura 17 - Mecanismo de reação da reticulação da resina epoxídica com líquidos iônicos; (a) desprotonação do anel imidazólico; (b) reação do 1-aquilimidazol com o grupo epóxido; (c) etapa da terminação. Fonte: Maka <i>et al.</i> , 2012. ....	20
Figura 18 - Atuação do LI como compatibilizante. Fonte: Donato <i>et al.</i> , 2012. ....	21
Figura 19 - Estruturas moleculares dos LI utilizados neste trabalho: (a) cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio, (b) cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio, (c) metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio, (d) metanossulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio. ....	22
Figura 20 - Equipamento Soxhlet utilizado para a extração do agente de encimagem. ....	23
Figura 21 – Feixe imerso na solução etanol/LI (a); imersão do tubo de ensaio no banho de ultrassom (b). ....	24
Figura 22 – Arranjo utilizado para o tratamento dos tecidos. ....	25
Figura 23 – Molde utilizado para a fabricação dos compósitos. ....	26

Figura 24 – Gotas da resina em filamento preso em moldura metálica sendo visualizadas no microscópio.....	27
Figura 25 – Medidas geométricas das gotículas utilizadas para o cálculo do ângulo de contato .....	28
Figura 26 – Gráfico $t \times l$ para valores de $\theta$ de $0^\circ$ a $60^\circ$ . Fonte: Carroll, 1976. ....	29
Figura 27 – Representação do arranjo empregado para o preparo das amostras de <i>pull-out</i> (a) e a estrutura utilizada (b). ....	31
Figura 28 – Estruturas utilizadas para o ensaio de <i>pull-out</i> : garra de utilização descontinuada (a) e arranjo final utilizado (b). ....	32
Figura 29 – Orifício por onde o feixe de fibras sofreu o descolamento ( <i>pull-out</i> ). ....	33
Figura 30 - Espectro de infravermelho da fibra comercial (a), após extração do agente de encimagem por Soxhlet (b), da fibra tratada com <b>BMImCl</b> (c) e do LI <b>BMImCl</b> (d). ....	34
Figura 31 - Espectros de infravermelho da fibra lavada (a), da fibra tratada com <b>BMImMeS</b> (b) e do líquido iônico <b>BMImMeS</b> (c). ....	37
Figura 32 - Espectros de FTIR da fibra lavada (a), fibra tratada com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> (b) e do líquido iônico <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> (c). ....	38
Figura 33 - Espectros de FTIR da fibra lavada (a), fibra tratada com <b>HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl</b> (b) e do líquido iônico <b>HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl</b> (c). ....	39
Figura 34 - Termogramas das fibras comercial e lavada. ....	41
Figura 35 - Termogramas da fibra tratada com <b>BMImCl</b> (a) e da fibra tratada com <b>BMImMeS</b> (b) em comparação à fibra lavada. ....	41
Figura 36 - Termogramas da fibra tratada com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> (a) e da fibra tratada com <b>HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl</b> (b) em comparação à fibra lavada. ....	42
Figura 37 - Micrografias da fibra comercial (a), da fibra lavada (b) e da fibra tratada com etanol/ultrassom (branco). ....	44
Figura 38 – Micrografias das fibras tratadas com <b>BMImCl</b> (a) e com <b>BMImMeS</b> (b). ....	45
Figura 39 - Micrografia das fibras tratadas com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> (a) e com <b>HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl</b> (b). ....	46
Figura 40 - Gráfico força x deformação típico obtido do teste de tração do feixe para as amostras comercial, lavada e branco. ....	47
Figura 41 - Gráfico força x deformação típico obtido do teste de tração do feixe da fibra comercial e das fibras tratadas. ....	48
Figura 42 - <i>Boxplot</i> dos resultados da força de ruptura (a) e tenacidade (b). ....	50
Figura 43 – Interação entre os LI e as moléculas de PPTA. ....	51
Figura 44 - Micrografias das gotas da resina epoxídica sobre as diferentes amostras.....	51
Figura 45 - <i>Boxplot</i> dos resultados de ângulo de contato (a) e do teste de <i>pull-out</i> (b) das amostras comercial, lavada e branco. ....	52
Figura 46 - <i>Boxplot</i> dos resultados do teste de ângulo de contato (a) e <i>pull-out</i> das amostras (b) das fibras comerciais e tratadas com LI. ....	53
Figura 47 - Possíveis interações entre o sistema Kevlar/LI/resina epoxídicas.....	57

Figura 48 - Perfil da gota da resina epoxídica para o tratamento com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> realizado em duas concentrações (razão mássica LI: aramida de 1:10 e 1:100).....	58
Figura 49 - <i>Boxplot</i> dos resultados do tratamento com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> em diferentes concentrações: (a) resultados de ângulo de contato, (b) resultados do teste de <i>pull-out</i> .....	58
Figura 50 - Gráfico tensão x deformação típicos dos compósitos.....	59
Figura 51 – Gráfico tensão x deformação obtido do ensaio <i>short beam</i> e <i>boxplot</i> dos resultados .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As principais propriedades das fibras de vidro, carbono e aramida. Fonte: Nomura e Masuda, 2004; Rawlings e Matthews, 1999. ....	4
Tabela 2 - Valores de IFSS reportados na literatura para o compósito aramida/resina epoxídica. ....	16
Tabela 3 - Atribuições das bandas presentes no Kevlar 129 comercial (Villar-Rodil et al., 2001). ....	35
Tabela 4 - Bandas características do <b>BMImCl</b> (MacMillan et al., 2014). ....	36
Tabela 5 - Resumo dos picos característicos do líquido iônico <b>BMImMeS</b> (Brandt et al., 2011).....	37
Tabela 6 - Bandas características do <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> (Schrekker et al., 2008 e Donato et al., 2015)... ..	38
Tabela 7 – Bandas características do <b>HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl</b> (Xuan <i>et al.</i> , 2012) .....	40
Tabela 8 - Massa adsorvida de LI, temperatura inicial de perda de massa associada ao Kevlar (T <sub>onset</sub> ). .....	43
Tabela 9 - Resultados do teste de tração do feixe de fibras para as amostras comercial, lavada e etanol. ....	48
Tabela 10 - Resultados do teste de tração do feixe de fibras .....	49
Tabela 11 - Resultados de ângulo de contato e IFSS para as fibras comercial, lavada e tratada com etanol .....	53
Tabela 12 - Resultados de ângulo de contato e IFSS para as fibras comercial e tradas com os LI. ...	54
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos nos testes mecânicos dos compósitos.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
$b$	Largura da amostra utilizada no ensaio de <i>short beam</i>
BMIImCl	Cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio
BMIImMeS	Metanossulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
$C$	Curvatura
$C_7O_3MIImMeS$	Metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio
$F_{pull-out}$	Força de <i>pull-out</i>
FTIR-ATR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier – refletância total atenuada
$\gamma_{LV}$	Energia superficial da interface líquido-vapor
$\gamma_{SV}$	Energia superficial da interface sólido-líquido
$\gamma_{SV}$	Energia superficial da interface sólido-vapor
$\gamma_s^T$	Energia superficial total do sólido
$\gamma_s^{ab}$	Componente específico da energia superficial do sólido
$\gamma_s^d$	Componente dispersivo da energia superficial do sólido
$HO_2CCH_2MIImCl$	Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio
IFSS	Tensão de cisalhamento interfacial (obtido pelo teste de <i>pull-out</i> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$l$	Razão entre o comprimento da fibra molhada pela gota e raio da fibra
$l_e$	Comprimento de fibra embebida
LI	Líquido iônico
$pk_a$	Logaritmo negativo da constante de acidez
MPDI	Poli( <i>m</i> -fenileno de isoftalamida)
PA	Poliamida
$p_f$	Perímetro do furo
$P_{max}$	Força máxima obtida antes da delaminação (ensaio de <i>short beam</i> )
POP	Poli(oxipropileno)
PPD	Diamina aromática, <i>p</i> -fenilenodiamida
PPTA	Poli( <i>p</i> -fenileno de tereftalamida)
$\theta$	Ângulo de contato



ODA-PPTA	Copoli( <i>p</i> -fenileno-3,4-difenil éter tereftalamida)
$\sigma$	Desvio padrão
SBS	Resistência <i>short beam</i>
SVM	Poli[5-amino-2-( <i>p</i> -aminofenil) benzimidazol tereftalamida
TCL	Cloreto de tereftaloila
TGA	Análise termogravimétrica
$t$	Razão entre o raio da gota e o raio do cilindro
$t_a$	Espessura da amostra utilizada no ensaio de <i>short beam</i>
$\tau_{IFSS}$	Resistência ao cisalhamento interfacial
$\tau_{ILSS}$	Resistência ao cisalhamento interlaminar
$T_{onset}$	Temperatura inicial de perda de massa

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

**MORAES, C.; SCHREKKER, H.S.; AMICO, S. C.** Surface Treatment of Kevlar Polyaramid Fibers with Imidazolium-based Ionic Liquids. TechConnect Briefs 2017, vol 1, 245-249. TechConnect World Innovation Conference & Expo and National Innovation Summit, 2017, National Harbor, Maryland, Estados Unidos.

.

## RESUMO

Poli(*p*-fenileno de tereftalamida) (PPTA), usualmente chamado de aramida, é uma fibra polimérica de baixa densidade que possui alta rigidez e resistência à tração, assim como excelente estabilidade térmica e química. Essa fibra é utilizada como reforço em materiais compósitos utilizados nas indústrias aeroespacial e automobilística, em artefatos de proteção balística e de proteção ao corte. No entanto, sua aplicação como reforço em materiais compósitos está limitada por sua baixa afinidade interfacial com matrizes poliméricas, devido a sua superfície lisa e relativamente inerte. Para superar esta desvantagem, diversos tratamentos foram desenvolvidos para modificar a superfície da aramida. Contudo, realizar essa modificação sem diminuir a resistência mecânica da fibra é um grande desafio, assim como desenvolver um método industrialmente viável. Líquidos iônicos (LI) apresentam-se como uma alternativa promissora para a compatibilização da aramida com matrizes poliméricas, devido à possibilidade de ajuste de suas propriedades com a escolha de ânions e cátions específicos. Dessa forma, o objetivo deste estudo é investigar a influência de diferentes LI nas propriedades adesivas entre Kevlar e uma resina epoxídica. Para tanto, as fibras foram submetidas a soluções de etanol e LI imidazólicos (cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio, metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio e metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) e analisadas por espectroscopia do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. A resistência mecânica das fibras foi investigada por teste de tração e a interface foi caracterizada em termos de molhabilidade e adesão pelos testes de ângulo de contato e *pull-out*. Os resultados mostraram um aumento na molhabilidade e na adesão nas fibras tratadas com cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólico, metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio e metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Dois compósitos laminados foram fabricados com os tecidos comercial e tratado com metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio. Suas propriedades mecânicas foram aferidas por ensaios de tração e *short beam*. O compósito feito com o tecido tratado apresentou maior resistência mecânica, módulo e tensão de cisalhamento interlaminar.

**Palavras-chave:** Fibras de aramida, tratamentos superficiais, líquidos iônicos, compatibilizantes.

## ABSTRACT

*Poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA), known as aramid, is a low density polymeric fiber that has high rigidity and exceptional tensile strength, as well as excellent thermal and chemical stability. It is used as reinforcement in composite materials in the aerospace and automobile industry and in ballistic and stab-resistant articles. However, its inferior interfacial affinity towards polymeric matrices due to its smooth surface hampers its use in composite materials, preventing full achievement of its potential as reinforcement. To overcome this drawback, various treatments have been applied to modify the aramid surface. Nevertheless it is a great challenge to introduce this modification without diminishing the fiber mechanical properties and to develop an industrially feasible process. Ionic liquids (IL) might be an alternative as compatibilizer in polymeric matrices reinforced with aramid fibers because of their unique set of physical-chemical properties that can be finely tuned by their chemical structures. Hence, the objective of this study is to investigate the influence of different IL on the adhesive properties between Kevlar and epoxy resin. Kevlar fibers were submitted to solutions of ethanol and imidazolium IL (1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride, 1-n-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride, 1-triethyleneglycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate and 1-n-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate) and then analyzed by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The mechanical strength of the fibers was analyzed by tensile strength tests and the interface was characterized by contact angle measurements and pull-out tests. There was an increase in wettability and adhesion of the fibers treated with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-triethyleneglycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate and 1-n-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate. Two laminated composites were manufactured with commercial and 1-triethyleneglycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate treated fabrics and their mechanical properties were measured with tensile strength and short beam test. The composite made with treated fabrics presented higher mechanical resistance, modulus and interfacial shear strength.*

**Keywords:** *Aramid fiber, surface treatment, ionic liquids, compatibilizer.*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos .....	2
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1	Compósitos Poliméricos .....	3
2.1.1	Interface de Compósitos Reforçados por Fibras .....	5
2.2	Resina epoxídica .....	7
2.3	Fibras de aramida .....	8
2.4	Interface Fibra de Aramida/ Resina Epoxídica e Tratamentos Superficiais .....	11
2.5	Líquidos Iônicos .....	16
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>22</b>
3.1	Materiais .....	22
3.2	Tratamento das fibras e do tecido com os LI .....	23
3.2.1	Remoção do agente de encimagem .....	23
3.2.2	Tratamento com os LI imidazólicos .....	23
3.3	Caracterização das fibras tratadas .....	25
3.3.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de fourier - refletância total atenuada (FTIR-ATR) .....	25
3.3.2	Análise termogravimétrica (TGA) .....	25
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	25
3.3.4	Ensaio de tração do feixe de fibras .....	26
3.4	Fabricação do compósito laminado .....	26
3.5	Caracterização da interface aramida/resina epoxídica .....	27
3.5.1	Cálculo do ângulo de contato .....	27
3.5.2	Propriedades adesivas entre as fibras de Kevlar e a resina epoxídica .....	30
3.6	Caracterização mecânica dos compósitos laminados .....	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
4.1	Influência da lavagem e dos tratamentos nas propriedades físico-químicas e morfológicas da fibra .....	34
4.1.1	Análise térmica das fibras após a lavagem e os tratamentos .....	40
4.1.2	Efeito da lavagem e dos tratamentos na morfologia da fibra .....	43
4.2	Influência da lavagem e dos tratamentos na resistência mecânica da fibra .....	47
4.3	Influência da lavagem e dos tratamentos na molhabilidade e adesão .....	51

4.3.1	Influência da concentração do tratamento com <b>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS</b> na molhabilidade e na adesão	57
4.4	Efeito do tratamento dos tecidos de aramida nas propriedades mecânicas do compósito .....	58
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um rápido desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras e um aumento nas aplicações destes materiais nas diferentes indústrias como aeroespacial, automobilística e construção civil. Compósitos com fibras de aramida, por exemplo, são utilizados no núcleo das estruturas de avião, nos dutos de ar, nos compartimentos de bagagem e em estruturas secundárias dos aviões. Essas fibras são também utilizadas como reforço de borrachas, em barcos, em artefatos esportivos e em diversos outros materiais (Xu *et al.*, 2016; Denchev e Dencheva, 2012).

A vantagem da fibra de aramida em relação a outras fibras é sua alta performance em peso reduzido. As fibras de vidro, por exemplo, são economicamente mais acessíveis, mas possuem maior densidade e menores resistência à tração e módulo. Já as fibras de carbono possuem maiores resistência à tração e módulo, mas possuem menor deformação na ruptura e maior custo, comparadas à aramida (Denchev e Dencheva, 2012). Por outro lado, a aplicação da fibra de aramida como reforço de matrizes poliméricas está limitada pela baixa força de adesão entre a fibra e a matriz, devido a sua superfície lisa e inerte, que dificulta interações físicas e químicas entre as fases. Diferentes métodos de tratamentos de superfície foram desenvolvidos, como tratamentos químicos, por plasma e radiação. Estes tratamentos objetivam o aumento da rugosidade da superfície da fibra, bem como a introdução de grupos químicos, que reduzem a inércia da aramida e permitem uma melhor interação com a matriz. Contudo, as técnicas convencionais, em geral, danificam a fibra, reduzindo suas propriedades mecânicas. Além disso, diversos tratamentos até então desenvolvidos não se mostraram viáveis para aplicação industrial, devido a alto custo de operação e baixa produtividade (Cheng *et al.*, 2016b).

Líquidos iônicos (LI) têm recebido considerável atenção nos últimos anos e são uma classe de sais orgânicos formada por diferentes combinações de cátions e ânions. Os LI possuem temperaturas de fusão de até 100 °C, baixa pressão de vapor, estabilidade química e térmica e alta condutividade iônica. A combinação de cátions e ânions de diferentes naturezas químicas permite o controle de suas propriedades físico-químicas. Por esse motivo, LI possuem aplicações em diversas áreas, como em síntese, catálise, ciência dos materiais, eletroquímica e de processos de separação. Atualmente, os LI estão sendo utilizados na ciência dos polímeros em processos de polimerização, como componentes de matrizes poliméricas, eletrólitos, surfactantes, agentes compatibilizantes e plastificantes (Lu *et al.*, 2009; Livi *et al.*, 2015).

A simplicidade em modificar estruturalmente os LI baseados no cátion imidazólio os tornam uma importante classe de LI. Este cátion pode ser facilmente funcionalizado com a inserção de cadeias laterais compostas por diferentes grupos químicos, como aminas, amidas, éteres, álcool e ácido carboxílico. Assim, é possível sintetizar um LI com propriedades específicas para determinada aplicação. Por esse motivo, LI funcionalizados também são chamados de *task-specific ionic liquids*, ou seja, líquidos iônicos de tarefas específicas.

É possível que os líquidos iônicos atuem como compatibilizantes em compósitos de fibras de aramida e resina epoxídica pela mútua interação que seus cátions e ânions podem possuir com as duas fases. Assim, o tratamento da fibra com LI pode resultar no aumento das propriedades adesivas entre a fibra e a matriz, melhorando o desempenho mecânico do compósito.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho é realizar o tratamento químico com diferentes LI imidazólicos em fibras de aramida para a melhoria das propriedades interfaciais entre a fibra e uma resina epoxídica.

Os objetivos específicos foram analisar a influência dos tratamentos químicos e dos diferentes LI nas características morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas das fibras de aramida, verificar a influência deste tratamento na molhabilidade e adesão à resina epoxídica e analisar a influência do tratamento nas propriedades mecânicas do compósito de matriz epoxídica reforçado com aramida.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compósitos Poliméricos

Compósitos são materiais que consistem em dois ou mais componentes, insolúveis entre si, que são combinados para a formação de um material que possui propriedades que os materiais constituintes não possuem separadamente. Os compósitos são constituídos por uma fase contínua, denominada matriz, e por uma fase dispersa, denominada reforço. Compósitos são inerentemente não-homogêneos em escala microscópica, mesmo podendo ser considerados homogêneos na escala macroscópica (ASTM D3878-16, *Standard Terminology for Composite Materials*, 2016).

A matriz é geralmente a fase mais dúctil, que é responsável por compartilhar a carga com a fase dispersa, usualmente mais dura e rígida. Assim, o comportamento mecânico dos compósitos é governado pela sinergia entre as duas fases e dependente da eficiência da interação entre a matriz e o reforço (Sabu *et al*, 2012).

Os compósitos podem ser classificados pela natureza de sua matriz, isto é, metálica, cerâmica ou polimérica. Eles também podem ser classificados de acordo com o tipo de reforço, que podem ser fibrosos ou particulados. A Figura 1 exibe a classificação dos materiais compósitos, segundo (Rawlings e Matthews, 1999).

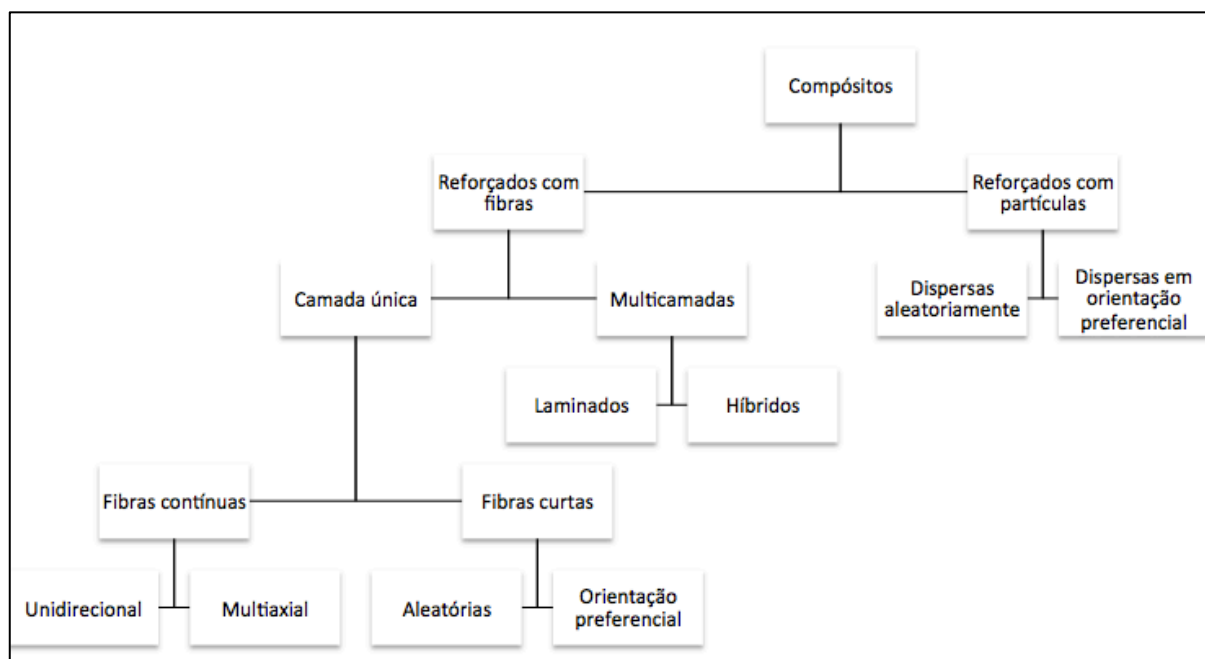


Figura 1 - Classificação de materiais compósitos. Fonte: Rawlings e Matthews, 1999.

Os compósitos poliméricos são os mais produzidos comercialmente, devido à simplicidade de sua fabricação e ao seu baixo custo. Dentre os polímeros utilizados para sua produção, os mais comuns são as resinas poliéster, poli(éster vinilínica), epoxídica, fenólica, poliamida, polieteretercetona (PEEK) e polipropileno (Sabu *et al.*, 2012).

As fibras sintéticas mais utilizadas como reforços em materiais compósitos poliméricos são as fibras de vidro, de carbono e de aramida. A Tabela 1 mostra as principais propriedades dessas fibras (Nomura e Masuda, 2004; Rawlings e Matthews, 1999). É possível notar que a fibra de aramida destaca-se em sua resistência à tração e sua baixa densidade, em comparação às outras fibras.

Tabela 1 - As principais propriedades das fibras de vidro, carbono e aramida. Fonte: Nomura e Masuda, 2004; Rawlings e Matthews, 1999.

<b>Fibra</b>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Resistência Específica (kN•m/kg)</b>
Vidro	70	2200	2540	866
Carbono	380	2700	1860	1452
Aramida (Kevlar®)	130	2900	1450	2000

Uma das vantagens dos compósitos é a facilidade com que se pode fabricar peças de geometrias complexas, o que reduz ou elimina custos e inconveniências da usinagem e minimiza a utilização de materiais. Os diversos métodos para a fabricação diferem entre si pelo tipo do molde (aberto ou fechado), pela técnica de impregnação da resina (manual, por *spray* ou transferida por diferença de pressão), e por outros fatores. Dentre as técnicas que utilizam moldes fechados, a moldagem por transferência de resina (*resin transfer molding* – RTM) e suas variantes são muito utilizadas para a fabricação de compósitos de fibra longa. A moldagem por transferência de resina assistida por vácuo (*vacuum assisted resin transfer molding* – VARTM), também chamada de infusão a vácuo, pode produzir um compósito com alto volume de fibras e de baixo custo. Neste processo, as fibras são distribuídas em um molde aberto e uma cobertura, que pode ser rígida ou flexível, é utilizada para a vedação do sistema. Assim, a resina é transferida ao molde pela diferença de pressão resultante da aplicação de vácuo (Mazumdar, 2002).

### 2.1.1 Interface de Compósitos Reforçados por Fibras

A interface de um compósito é a região entre a fibra e a matriz. Ela possui propriedades físicas e químicas diferentes tanto da matriz, quanto da fibra. As propriedades mecânicas de compósitos reforçados por fibras dependem da eficiência das interações entre os materiais da fibra e da matriz, pois a carga é transferida da matriz para a fibra por sua interface. Quando há forte interação entre a fibra e a matriz, portanto uma forte adesão, a falha inicia na matriz. Por outro lado, quando há pouca adesão entre as duas fases, a falha inicia na interface (Kalantar and Drzal, 1990).

A adesão entre as duas fases depende tanto das propriedades morfológicas do reforço, como da constituição química dos constituintes e envolve uma combinação de interações químicas e físicas entre os constituintes, como intertravamento mecânico, atrações eletrostáticas, interdifusão, reações químicas e interações químicas entre as duas fases (Kim e Mai, 1998).

O intertravamento mecânico é resultado da interpenetração de irregularidades de duas superfícies, atuando como “âncoras” e aumentando a adesão entre as duas fases. Atrações eletrostáticas podem ser criadas pela transferência de elétrons através da interface, criando cargas positivas e negativas que se atraem. A interdifusão geralmente ocorre na interface entre polímeros, quando suas moléculas difundem-se através da interface. Reações químicas envolvem a formação de um novo composto na região da interface e geralmente ocorrem em compósitos de matriz metálica. As interações químicas ocorrem entre grupos químicos das duas fases, que podem ligar-se quimicamente por ligações covalentes ou atrair-se por interações secundárias mais fracas, como ligações de van der Waals, dipolo-dipolo e ligações hidrogênio (Kalantar e Drzal, 1990; Kim e Mai, 1998).

A molhabilidade é outro aspecto importante no estudo da interação entre a matriz e a fibra. Uma boa molhabilidade da fibra pela resina revela uma eficiente interação entre as fases, o que contribui para a adesão entre as mesmas. O ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida é uma grandeza que representa a habilidade do líquido em molhar a superfície. Líquidos que formam um ângulo de contato maior que 90° com a superfície são considerados não molhantes, enquanto líquidos que formam um ângulo menor que 90° são considerados molhantes. Assim, quando uma gota de um líquido está sob uma superfície sólida, esta se espalha na superfície e um equilíbrio termodinâmico é atingido. A forma como a gota se espalha em uma superfície lisa depende da energia superficial das

interfaces envolvidas, como mostra a Figura 2 e pode ser expressa segundo a equação de Young-Dupre (Kim and Mai, 1998):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

onde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  são as energias superficiais das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente, e  $\theta$  é o ângulo de contato.

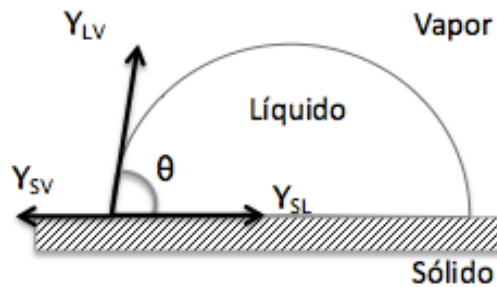


Figura 2 - Ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida.

A energia superficial do sólido,  $\gamma_{SV}$ , deve ser superior a do líquido,  $\gamma_{LV}$ , para ocorrer um molhamento eficaz. A energia superficial total de um material é usualmente dividida em dois constituintes: dispersivo (interações de dispersão, de London e de van der Waals) e específico (interações polares e ácido-base) e pode ser descrita pela Equação 2 (Mader *et al.*, 2016).

$$\gamma_s^T = \gamma_s^{ab} + \gamma_s^d \quad (2)$$

O componente dispersivo, descrito como  $\gamma_s^d$ , expressa o potencial de um sólido sofrer as interações de London, de van der Waals ou de dispersão e estas interações ocorrerão independentemente do tipo de material que está em contato com o sólido. O componente específico, expresso como  $\gamma_s^{ab}$ , descreve o potencial de interações específicas que poderão ocorrer na superfície do material (Papirer *et al.*, 1999).

O ângulo de contato também é afetado pela topografia da superfície sólida. A rugosidade intensifica o comportamento da molhabilidade do líquido. Se o líquido é capaz de molhar a superfície, formando um ângulo de contato inferior à  $90^\circ$ , o aumento da rugosidade diminui o ângulo de contato. Caso o líquido não molhe, portanto forme um ângulo de contato superior à  $90^\circ$ , a maior rugosidade aumenta o ângulo de contato (Wenzel, 1936). Assim, o ângulo de contato se torna um equilíbrio entre a composição química e a rugosidade da superfície (Della Volpe *et al.*, 2000).

## 2.2 Resina epoxídica

A resina epoxídica abrange uma ampla classe de estruturas moleculares que possuem pelo menos dois grupos oxiranos atuando como grupos funcionais epoxídicos na cadeia polimérica. O grupo epóxido é um composto cíclico reativo, formado por um oxigênio e dois carbonos (Figura 3a). Os monômeros mais comercialmente utilizados são derivados da reação de 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A) e 1-cloro-2,3-epoxipropano (epicloridrina), formando o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), como mostra a Figura 3b.

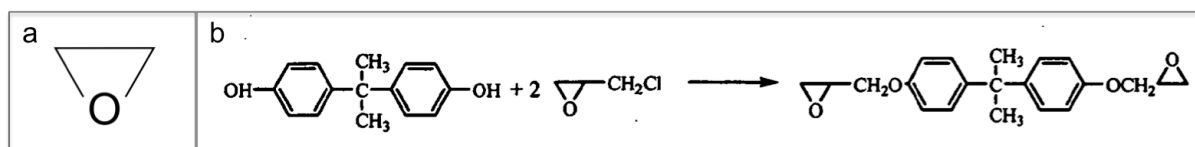


Figura 3 - Grupo oxirano/epóxido (a) e reação de formação do monômero DGEBA (b).

Esta resina possui melhores propriedades mecânicas em comparação às resinas poliéster e poli(éster vinílico), podendo atingir 80 MPa de resistência à tração e 160 MPa de resistência à compressão (Gilbert, 2016). A resina epoxídica é o termofixo mais utilizado como matriz na indústria aeroespacial para a fabricação de compósitos.

A resina epoxídica é formada por ligações reticuladas por um mecanismo de condensação, que consiste nas etapas de iniciação, propagação e terminação. A reação ocorre a partir da adição de diversos tipos de endurecedores, como aminas, amidas, imidazol, complexos de trifluorborato, fenóis, óxidos metálicos e mercaptanas. Os endurecedores mais empregados derivam de aminas, cuja reação se inicia com a abertura do anel do grupo oxirano pelo grupo amina (Figura 4a). Esta reação é rápida e resulta na produção de um aduto, que reagirá com outro grupo epóxido, como está representado na Figura 4b. A abertura do anel também pode ocorrer com grupos hidroxilas, que podem ser formados durante a abertura do grupo epóxido ou estar presentes no próprio agente de cura. Ao reagir com o oxirano (Figura 4c), um novo produto contendo a hidroxila é formado e pode reagir com outros oxiranos Figura 4d).

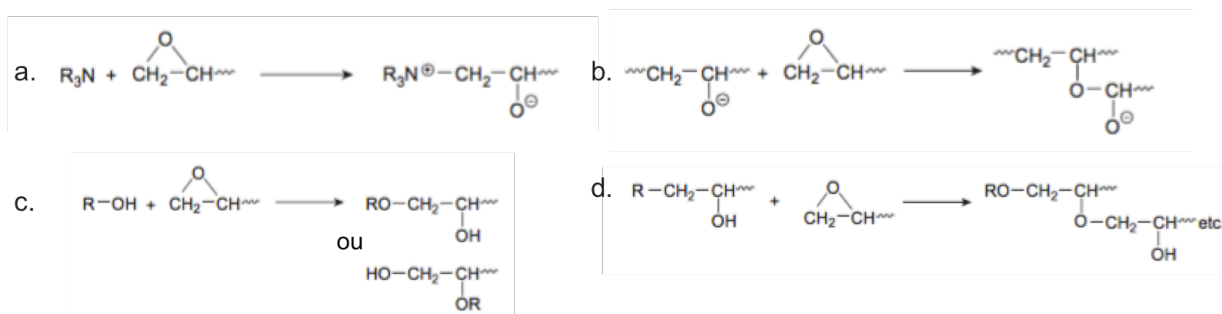


Figura 4 - Reação de reticulação da resina epoxídica. Fonte: Gilbert, 2016.

A polimerização pode ser terminada pela reação entre o íon provido da amina com o íon alcóxido, formando uma ligação éter e regenerando a amina, como esquematiza a Figura 5. A resina epoxídica curada exibe uma estrutura molecular tridimensional, possui alta estabilidade térmica, alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e apresenta comportamento inerentemente frágil (Ray, 2013).

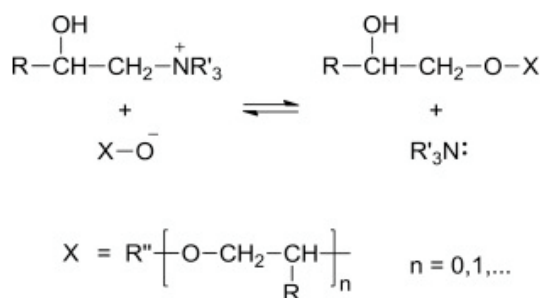


Figura 5 - Reação de terminação da polimerização da resina epoxídica. Fonte: McCoy *et al*, 2016.

### 2.3 Fibras de aramida

Em 1965, Stephane Louise Kwolek desenvolveu o primeiro polímero em forma de cristal líquido, que forneceu a base para a criação da primeira poliamida aromática (poliaramida), a poli(*p*-fenileno de tereftalamida), surgindo sob o nome comercial Kevlar em 1971. Atualmente, Kevlar ainda lidera o mercado da fibra de aramida, no entanto há vários fabricantes da fibra, cujas marcas mais conhecidas são Twaron, Spectra e Technora (Hollaway, 1994).

A aramida se destaca como uma fibra de alta performance e é utilizada em pneus, mangueiras, produtos para proteção ballística e térmica, equipamentos esportivos e nas indústrias aeroespacial e de construção. Além das excelentes propriedades mecânicas, este

polímero possui ótima estabilidade térmica (sua temperatura de extinção excede 500 °C) e baixo coeficiente de expansão térmica (Zhang *et al.*, 2010).

Há diferentes tipos de poliamidas aromáticas e há quatro tipos já comercializadas: poli(*m*-fenileno de isoftalamida) (MPDI), poli(*p*-fenileno de tereftalamida) (PPTA), copoli(*p*-fenileno-3,4-difenil éter tereftalamida) (ODA-PPTA), poli[5-amino-2-(*p*-aminofenil) benzimidazol tereftalamida] (SVM), poli[2,6-diimidazo[4,5-*b*:4',5']piridileno-(2,5-dihidroxi)fenileno] (PIPD-M5) e poli(*p*-fenileno-2,6-benzobisoxazol) (Zylon). As estruturas das poliamidas aromáticas estão representadas na Figura 6 (Denchev e Dencheva, 2012).

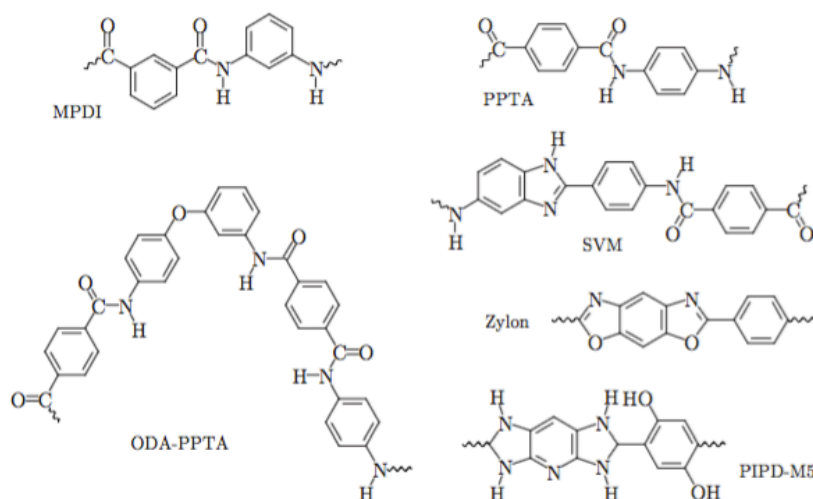


Figura 6 – Estruturas químicas dos tipos de poliamidas aromáticas comercializadas.

Fonte: Denchev e Dencheva, 2012.

A fibra de aramida mais comum é a PPTA e é sintetizada pela policondensação de uma diamina aromática, *p*-fenilenodiamina (PPD) e o cloreto de diácido aromático, cloreto de tereftaloila (TCL). As estruturas estão representadas na Figura 7 (Ahmed *et al.*, 2014). A reação resulta na formação de PPTA e de HCl, conforme exibido na Figura 8.

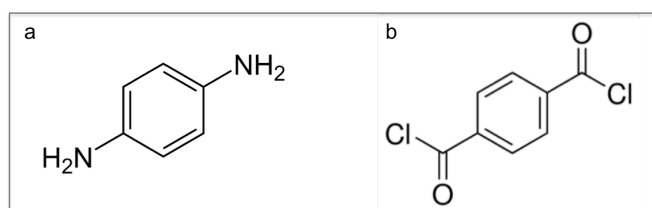


Figura 7 – Estruturas moleculares da *p*-fenilenodiamina (a) e do cloreto de tereftaloila (b).

Fonte: Ahmed *et al.*, 2014.

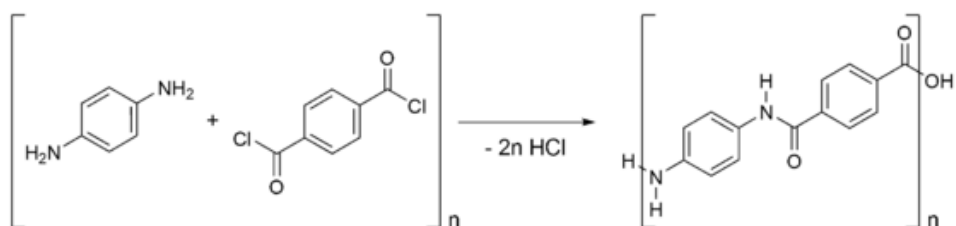


Figura 8 – Reação de policondensação entre PPD e TCL para produzir o PPTA. Fonte: Zhang *et al.*, 2010.

O polímero de PPTA, então, é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado, formando uma solução isotrópica (líquido cristalino), que então é fiada por um processo chamado de *dry jet-wet spinning* (Figura 9). Neste processo, a solução é extrudada por uma fieira, em seguida é alongada e submetida a um banho de coagulação. Posteriormente, os filamentos formados são lavados, neutralizados e secos. A fibra resultante é altamente orientada e possui alta cristalinidade, resultando em alto módulo e resistência mecânica.

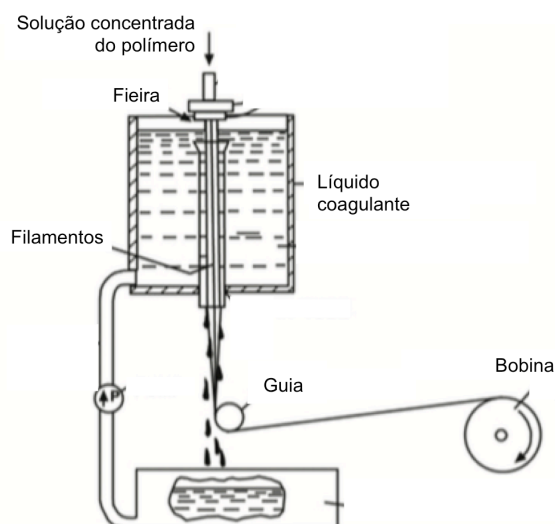


Figura 9 - Processo de fiação da aramida. Fonte: Ahmed *et al.*, 2014.

As ligações intermoleculares entre os grupos C=O e N-H da amida formam uma estrutura de lâminas, ligadas entre si, no plano, por ligações de hidrogênio. Estas lâminas se empilham e se organizam em um arranjo radial, por interações van der Waals, formando a estrutura fibrilar, como mostra a Figura 10 (Rao *et al.*, 2001).



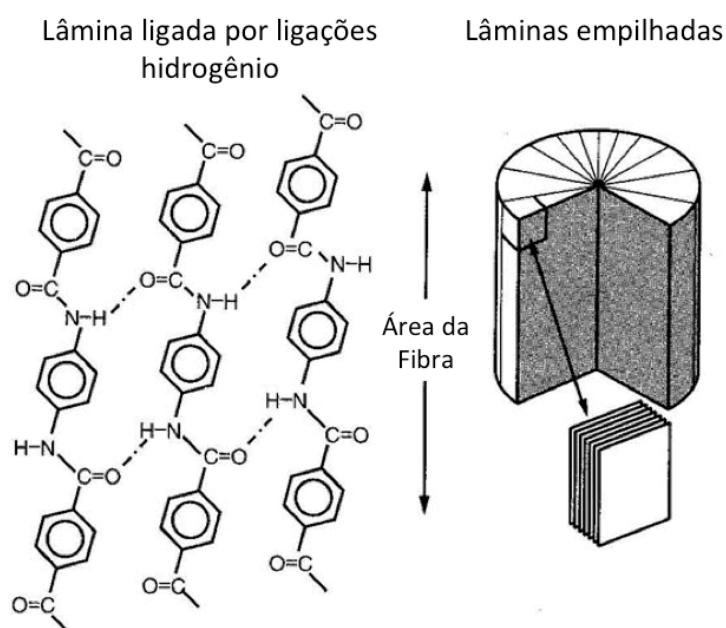


Figura 10 - Estrutura radial formada por laminas de PTTA. Fonte: DuPont.

A aramida possui um modo de falha compressivo dúctil, o que lhe confere a resistência ao impacto. Ao ser atingida por um projétil, parte da energia cinética é absorvida pela falha das fibras. Ao receber uma carga compressiva, a molécula gira entre a ligação de nitrogênio e carbono, criando uma conformação *trans*. Esta mudança de conformação permite que o material comprima sem romper ligações químicas (Yılmaz, 2015).

## 2.4 Interface Fibra de Aramida/ Resina Epoxídica e Tratamentos Superficiais

A baixa densidade e a alta tenacidade, módulo e resistência específica da fibra de aramida a torna um reforço ideal para compósitos de alta performance. No entanto, a estrutura altamente cristalina da aramida e sua superfície inerte e lisa dificultam o intertravamento mecânico e a formação de interações químicas entre a fibra e a matriz, resultando em uma baixa adesão interfacial (Xie *et al.*, 2017).

Diversas técnicas para a modificação da superfície da aramida foram desenvolvidas envolvendo tratamentos químicos (Cheng *et al.*, 2016a, 2016b; Day *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2015; Li and Xia, 2010; Lin *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2002; Sa *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2017; Yuan *et al.*, 2016; Yue and Padmanabhan, 1999), tratamentos por plasma (Chen *et al.*, 2009; Gu *et al.*, 2012; Jia *et al.*, 2012, 2016, Li *et al.*, 2014, 2014; Su *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015, 2008) e tratamentos por radiação (Deng *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2017; Xing *et al.*, 2015). Estas técnicas objetivam tanto o aumento da rugosidade da fibra

como a inserção de grupos na superfície da fibra capazes de realizar ligações químicas com a matriz. A introdução desses grupos se torna possível pela reatividade do grupo N-H da amida da fibra de aramida. O aumento da rugosidade permite o aumento da área de contato entre as duas fases e aumenta a interação mecânica, além de facilitar os demais mecanismos de adesão. Os grupos funcionais podem elevar a adesão entre a fibra e a matriz pela formação de ligações covalentes e secundárias entre as moléculas das duas fases. Estas interações químicas envolvem contato íntimo das moléculas das duas fases, principalmente para as ligações covalentes, que são mais fortes, resultando em uma interface mais estável (Kalantar e Drzal, 1990).

O tratamento por plasma é um método que modifica a morfologia da fibra e insere grupos funcionais em sua superfície. A Figura 11 mostra a imagem de MEV da superfície da fibra comercial (a) e da fibra após tratamento com plasma (b). O aumento da rugosidade é provocado pelo rompimento de cadeias poliméricas, provocando cortes e deposições de moléculas oriundas da degradação, polimerizadas por espécies ativas presentes no plasma. A natureza química dos grupos funcionais inseridos na fibra depende do tipo de gás utilizado para gerar o plasma. Gases inertes como hélio e argônio ativam a superfície pela formação de radicais livres, oriundos da cisão das cadeias moleculares, enquanto gases reativos como oxigênio e amônia podem incorporar grupos funcionais de oxigênio e nitrogênio à superfície da fibra. Esses grupos funcionais podem formar ligações químicas com a resina, resultando no aumento da molhabilidade e da adesão (Li *et al.* 2014). A introdução de defeitos na superfície da fibra pelo tratamento com plasma induz concentrações de tensão e reduz as propriedades mecânicas da fibra (Jia *et al.*, 2016).

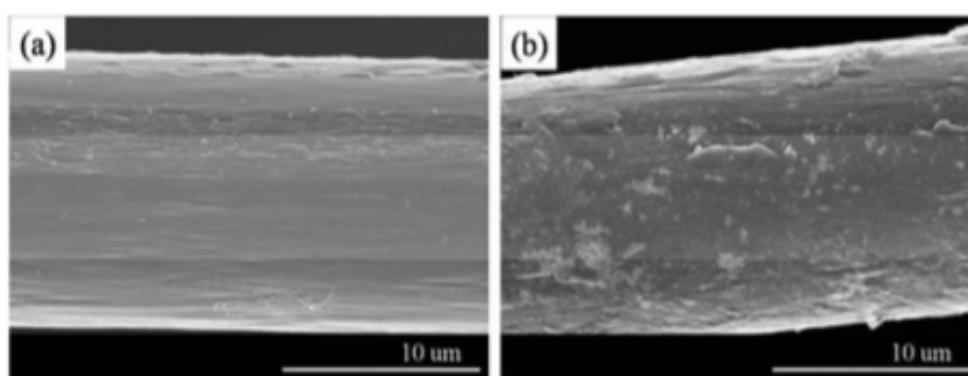


Figura 11 - Morfologia da fibra de aramida comercial (a) e tratada por plasma (b). Fonte: Li *et al.* 2014.

O uso de radiações, como raios gama, raios UV ou microondas, viabiliza a formação de compostos intermediários altamente reativos, como radicais livres e íons na superfície da

fibra, que contribuem para a rugosidade e para formação de ligações químicas com a matriz (Xing et al., 2015). No entanto, a irradiação de ondas também pode causar a deterioração da fibra. O uso de raios UV, por exemplo, causa ruptura das ligações intermoleculares das cadeias de PPTA. Sa et al. (2015) verificaram uma diminuição de 25% da resistência à tração das fibras de aramida com 5 min de exposição à radiação. A Figura 12 mostra a tensão de ruptura das fibras após expostas à radiação UV em diferentes durações.

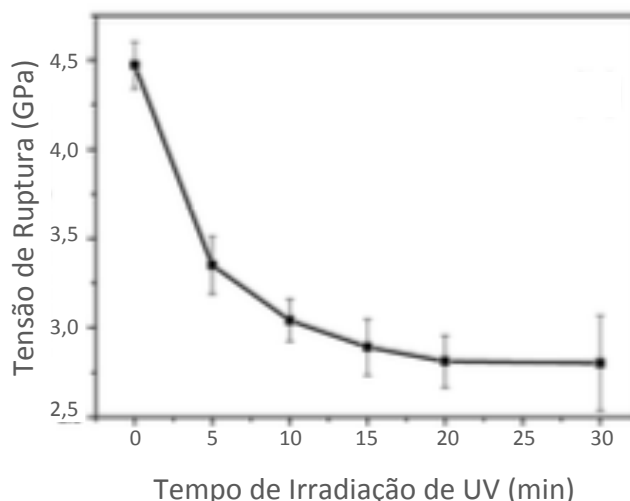


Figura 12 - Influência do tempo de irradiação de UV na resistência mecânica da fibra. Fonte: Sa et al., 2015.

O tratamento químico com ácido fosfórico promove a oxidação da fibra, resultando no aparecimento de grupos hidroxila e carbonila. Park *et al.* (2002) verificaram o aumento da concentração de oxigênio na superfície da fibra, que podem levar ao aumento da adesão. Estes grupos aumentaram a energia superficial da fibra e as propriedades interfaciais entre a aramida e a resina epoxídica, a partir do estabelecimento de interações secundárias com a resina epoxídica.

Cheng *et al.* (2016b) compararam o efeito do aumento da rugosidade e a introdução de grupos polares na superfície da fibra e verificaram que a formação de interações químicas entre os grupos polares introduzidos na fibra com a matriz foi o fator dominante para o aumento da adesão. A funcionalização da fibra pela técnica de fluorização foi responsável pela quebra das ligações de hidrogênio entre as amidas, formando uma ligação entre o flúor e a carbonila, que posteriormente se hidrolisa, gerando os grupos COOH na superfície da fibra. Em estudo posterior, os autores introduziram grupos epóxido e grupos amina ligados covalentemente com a fibra de aramida, a partir do tratamento por fluorização seguido da funcionalização com silanos (Cheng *et al.*, 2016a). O tratamento foi realizado em

três etapas. Primeiramente, fluorização foi realizada nas fibras comerciais (PBIA) para gerar ligações C-F aromáticas, originando a amostra PBIA-F. Na segunda etapa, as fibras foram tratadas com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) para a reação de substituição nucleofílica entre C-F e  $\text{NH}_2$  do APTES, deixando o  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$  como grupo terminal na fibra. Após uma hidrólise, este grupo foi transformado em  $\text{Si-OH}$ , originando a fibra PBIA-A. Na terceira etapa, a fibra reagiu com APTES e com 3-glicidoxipropiltrietoxissilano (GPTES) por uma reação de condensação entre  $\text{Si-OH}$  e os siloxanos para se obter, separadamente, fibras funcionalizadas com grupos amina (PBIA-A-A) e grupos epóxidos (PBIA-A-G). A molhabilidade das fibras e a adesão com uma resina epoxídica foram investigadas por teste de ângulo de contato da água e por ensaio de *pull-out* do feixe de fibras, de onde se obteve tensão de cisalhamento interfacial (IFSS). A Figura 13 compara os resultados de *pull-out* e ângulo de contato. Os autores justificaram o aumento da resistência ao cisalhamento interfacial das amostras PBIA-F e PBIA-A pela maior molhabilidade das fibras tratadas, resultante da formação de interações secundárias de van der Waals ou ligações hidrogênio entre a fibra e a resina. O grupo terminal amina das fibras PBIA-A-A foi responsável pela maior diminuição do ângulo de contato e maior aumento da energia superficial da fibra, devido sua natureza hidrofílica, enquanto que a natureza hidrofóbica dos grupos terminais epóxido justificaram o maior ângulo de contato e maior energia superficial da amostra PBIA-A-G. Ainda assim, a amostra PBIA-A-G apresentou um alto valor de IFSS e os autores acreditam que a formação de ligações covalentes entre a fibra e a resina durante seu processo de cura foi responsável por este aumento em adesão, uma vez que a menor energia superficial da PBIA-A-G indica menor influência das interações secundárias.

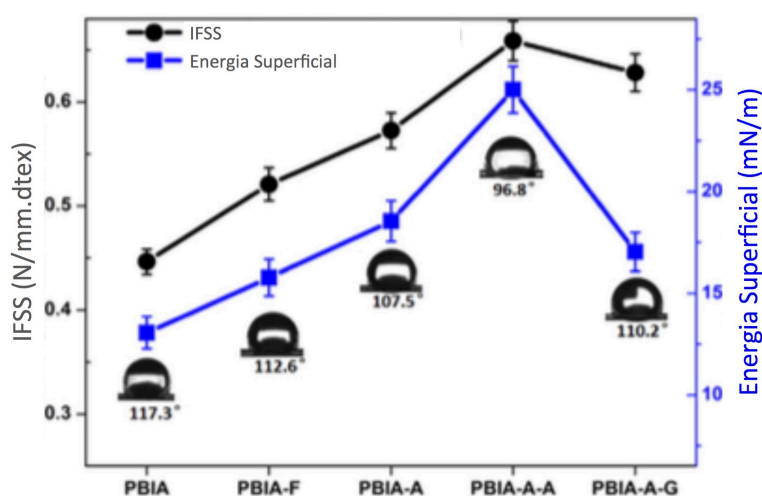


Figura 13 - Resultados dos testes de ângulo de contato e *pull-out* obtidos pelo tratamento com fluorização e tratamento com silanos. Fonte: Cheng *et al.*, 2016a.

Xie *et al.* (2017) inseriram grupos  $\text{NH}_2$  na fibra de aramida com um tratamento de irradiação com raios gama combinado a um tratamento químico em solução de amônia e etanol. A introdução dos grupos nitrogenados permitiu um aumento de 41% na adesão da fibra com a resina epoxídica, resultando em uma maior resistência ao cisalhamento interfacial (de 36,3 para 51,1 MPa). Os autores também justificaram o aumento da adesão pela participação dos grupos  $\text{NH}_2$  na cura da resina epoxídica. A inserção de grupos  $\text{NH}_2$  também foi observada por Haijuan *et al.* (2015) no tratamento com dióxido de carbono supercrítico e diisocianato de hexametileno, que reagiu com o grupo C-NH da fibra. Os autores reportaram um aumento de 25% na resistência ao cisalhamento interfacial.

Li *et al.* (2015) trataram fibras de aramida com cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ). O sal interagiu com o grupo carbonila do polímero pela coordenação do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  com o oxigênio do grupo C=O. Assim, formou-se um complexo que rompeu as ligações de hidrogênio intermoleculares que disponibilizou o grupo N-H da aramida. Os danos causados à fibra pela formação do complexo e a ruptura das ligações intermoleculares aumentou a rugosidade da fibra, que, juntamente com a maior disponibilidade de grupos N-H, provocou um aumento na adesão com a resina epoxídica. No entanto, a fibra perdeu consideravelmente sua resistência mecânica.

Os ensaios mais utilizados para a medida da resistência interfacial de cisalhamento são o *pull-out* da fibra única, *pull-out* do feixe de fibras e o *microdebond*. O teste de *pull-out* envolve a tração da fibra ou do feixe de fibras que está imerso parcialmente na matriz até seu descolamento. No teste de *microdebond*, uma gota de resina é aplicada e curada em um filamento de fibra, que posteriormente é tracionado. A força máxima do ensaio bem-sucedido representa a força necessária para o descolamento da fibra ou do feixe da matriz. Estes ensaios podem ser utilizados para comparações de tratamentos superficiais ou para análise de mecanismos de falha na interface. Há grandes discrepâncias nos valores da tensão interfacial de cisalhamento para o compósito de fibra de aramida e resina epoxídica, como mostra a Tabela 2. As diferentes técnicas utilizadas para a aferição da IFSS e suas baixas reprodutibilidades são alguns dos fatores responsáveis por essa divergência (Graupner, 2014).

Tabela 2 - Valores de IFSS reportados na literatura para o compósito aramida/resina epoxídica.

Tratamento	IFSS sem tratamento	IFSS máximo após tratamento	Ensaio utilizado	Fonte
Anidrido acético	39 MPa	63,1 MPa	Pull-out do feixe	(Yue and Padmanabhan, 1999)
Mistura epóxido/amina	39,7 MPa	42,8 MPa	Pull-out da fibra única	(De Lange et al., 2001)
Irradiação de raios gama	48 MPa	65 MPa	Pull-out da fibra única	(Xing et al., 2015)
Ácido fosfórico	27 MPa	35 MPa	<i>Microdebond</i>	(Li and Xia, 2010)
Plasma (argônio)	12,2 MPa	14,5 MPa	<i>Microdebond</i>	(Gu et al., 2012)
Plasma (amônia)	12,5 MPa	18,0 MPa	<i>Microdebond</i>	(Li et al., 2014)
Diisocianato de hexametileno/CO <sub>2</sub> supercrítico	9,1 MPa	11,4 MPa	<i>Microdebond</i>	(Haijuan et al., 2015)
Polimerização de ácido acrílico induzido por plasma	26 MPa	55 MPa	<i>Microdebond</i>	(Wang et al., 2015)
Fluorização	57,3 MPa	78,6 MPa	Pull-out do feixe	(Cheng et al., 2016b)
Fluorização + Silanos	60,0 MPa	86,6 MPa	Pull-out do feixe	(Cheng et al., 2016a)

## 2.5 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos de estruturas cristalinas iônico-covalentes, que possuem temperatura de fusão de até 100 °C. São formados por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, o que permite uma ajuste de propriedades de acordo com os íons escolhidos. LI possuem baixas volatilidade e flamabilidade, além de alta estabilidade térmica e condutividade iônica (Lu et al., 2009).

As diferentes famílias de LI se diferenciam pelos seus cátions. Dentre os tipos mais utilizados estão os imidazólicos, pirrolidínicos, fosfônicos, piridínicos e sulfônicos. A Figura 14 (a) ilustra os principais cátions utilizados e a Figura 14 (b) mostra os ânions mais comuns presentes nos LI (Seki et al., 2006).

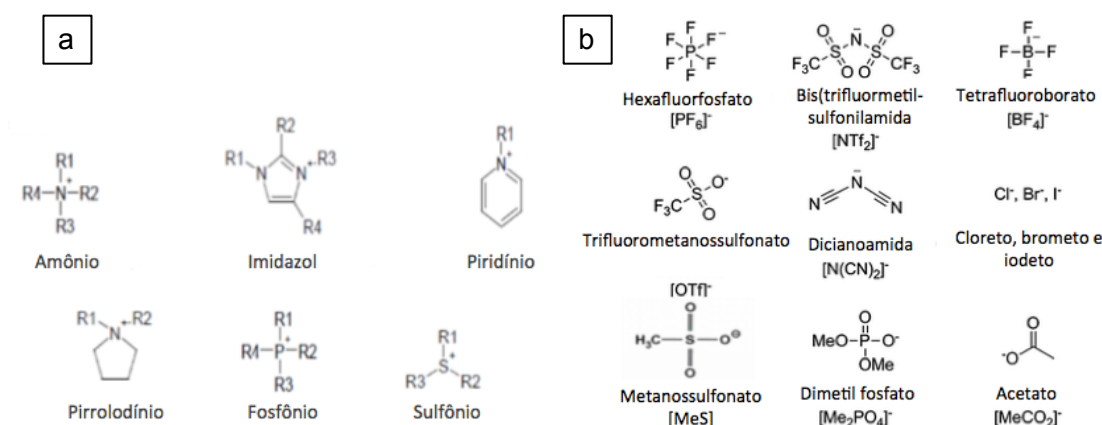


Figura 14 – Estruturas químicas dos cátions (a) e dos ânions (b) mais comuns dos LI. Fonte: Seki *et al.*, 2006.

Devido à simplicidade de preparo, às baixas viscosidades e aos baixos pontos de fusão, os LI da família do anel imidazólico são de grande interesse na pesquisa. Mudanças específicas em sua estrutura, como o tipo de ânion, comprimento da cadeia lateral do anel ou sua funcionalização resultam em variações em suas propriedades físico-químicas, permitindo a síntese de um LI com características específicas desejadas para cada aplicação (Donato *et al.*, 2015).

A Figura 15 representa a estrutura do anel imidazólico e as posições de seus substituintes. Nas posições 1 e 3 pode-se adicionar cadeias alquílicas de diferentes tamanhos e grupos funcionais, como aminas, amidas, éteres, álcoois e ácidos carboxílicos. Os LI imidazólicos podem degradar-se em carbenos N-heterocíclicos, a partir da desprotonação da posição 2, razão pela qual são quimicamente instáveis em condições básicas. LI de ânions mais básicos podem se degradar mais facilmente, inclusive sem a presença de um meio básico (Sowmiah *et al.*, 2009).

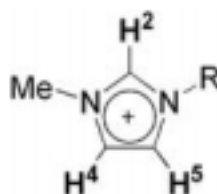


Figura 15 – Posições dos prótons do cátion imidazólico. Fonte: Schrekker *et al.*, 2008.

Outra peculiaridade dos LI imidazólicos é a organização de seus íons em estruturas supramoleculares. Cada cátion imidazólico é envolvido por ânions e cada ânion é envolvido

por cátions em uma rede extensa de ligações hidrogênio formadas entre o ânion e os prótons do cátion e a intensidade destas interações é fortemente dependente do ânion (Schrekker *et al.*, 2008). Além das ligações de hidrogênio, o cátion e o ânion atraem-se por forças de Coulomb e, entre os anéis aromáticos, há a interação de tipo empilhamento, chamada de  $\pi$ -stacking (Donato *et al.*, 2015).

A funcionalização do cátion imidazólio com diferentes grupos químicos permite a síntese dos chamados *task-specific ionic liquids* (LI com tarefas específicas), cujas propriedades podem ser finamente controladas para o desempenho de funções específicas em determinadas aplicações. O cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio, por exemplo, apresenta uma rede de ligações hidrogênio mais intensas entre o cloreto e os átomos de hidrogênio quando comparado a outros LI de ânion cloreto, sendo que as interações mais fortes estão presentes nas ligações entre O-H e Cl. Estas ligações resultam na formação de uma estrutura cristalina tridimensional característica deste sal e contribuem para seu alto ponto de fusão e de composição de 204 e 297 °C, respectivamente (Fei *et al.*, 2004; Xuan *et al.*, 2012).

LI funcionalizados com éter possuem uma menor estabilidade, quando comparados aos não funcionalizados, possivelmente devido a uma baixa interação entre cátion-ânion que disponibiliza os ânions para atuarem como nucleófilos. Essa baixa interação é causada pela competição das cadeias de éter com o ânion na interação com o cátion resultante da atuação dos oxigênios como receptores de hidrogênio (Tang *et al.*, 2012). O LI metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio, por exemplo, possui uma baixa temperatura de degradação (196 °C) resultante de uma alta acidez do próton H<sup>2</sup> (Schrekker *et al.*, 2008).

A fácil manipulação das propriedades dos LI levou à ampla investigação de suas aplicações em diversos ramos da ciência dos polímeros. Os LI podem ser utilizados como agentes de condução iônica para eletrólitos poliméricos, plastificantes de polímeros, agentes estruturais de matrizes poliméricas, surfactantes de nanocargas e em materiais com interfaces biológicas (Livi *et al.*, 2015).

Dewilde *et al.* (2016) verificaram a possibilidade de dissolução de oligômeros de PPTA com diferentes LI. Os LI são capazes de interagir com as moléculas de PPTA e podem romper as ligações intermoleculares de hidrogênio das ligações da amida do polímero. Os ânions são capazes de abstrair átomos de hidrogênio da amina e foi observado que, aqueles com maior basicidade, como metanossulfonato e acetato, possuem uma maior facilidade de reagir com o hidrogênio da amina, mesmo sendo ânions mais volumosos. Para



a dissolução da celulose, por exemplo, ânions menores como o cloreto possuem mais facilidade em quebrar as ligações hidrogênio. Esta diferente tendência foi atribuída ao largo espaço entre as ligações hidrogênio da molécula de PPTA, resultante da separação das amidas pelos anéis aromáticos, que permite o acesso de ânions maiores à ligação N-H. Segundo os autores, a quebra das ligações hidrogênio intermoleculares pelo ânion e sua proximidade com o cátion causa uma força de repulsão entre as cadeias intermoleculares de PPTA, processo ilustrado na Figura 16.

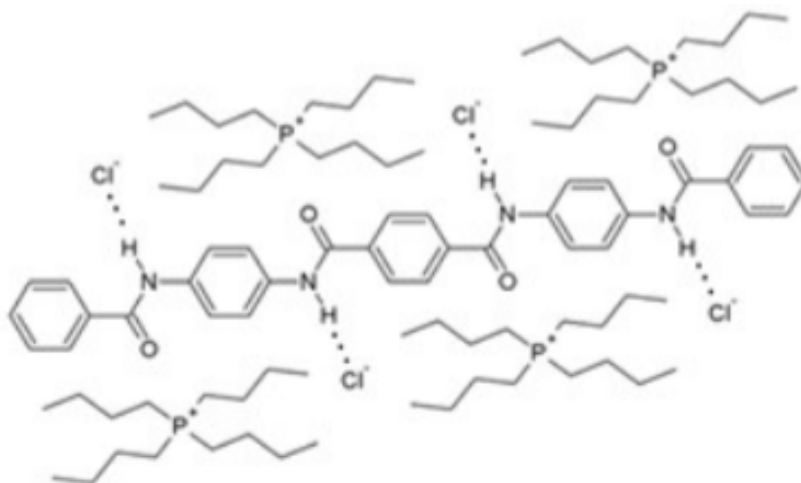


Figura 16 - Representação da interação entre PPTA e LI de cátion fosfônio. Fonte: Dewilde *et al.*, 2016.

Os LI também podem ser empregados como agentes de cura de resina epoxídica e os sistemas epoxídicos resultantes apresentaram melhores propriedades físicas e térmicas (Livi *et al.*, 2014; Maka *et al.*, 2012; Mağa *et al.*, 2015; Maksym *et al.*, 2017; Nguyen *et al.*, 2016; Rahmathullah *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Soares *et al.*, 2011; Sonnier *et al.*, 2016; Throckmorton *et al.*, 2013).

Maka *et al.* (2012) propuseram o mecanismo de cura da resina epoxídica com LI imidazólicos como está esquematizado na Figura 17. Na primeira etapa, ocorre a decomposição do anel imidazólio, formando um carbeno N-heterocíclico e, em seguida, é formado um alquilimidazol (Figura 17 a). O nitrogênio do imidazol reage, então, com o grupo epóxido, formando um aduto e, subsequentemente, inicia-se a polimerização aniônica (Figura 17 b). A reação pode terminar de duas maneiras, ou uma estrutura cíclica da epóxido é formada como resultado de uma reação de N-dealquilação e o alquilimidazol é regenerado, ou ocorre a formação da estrutura do polímero epoxídico por tautomerização (Figura 17 c).

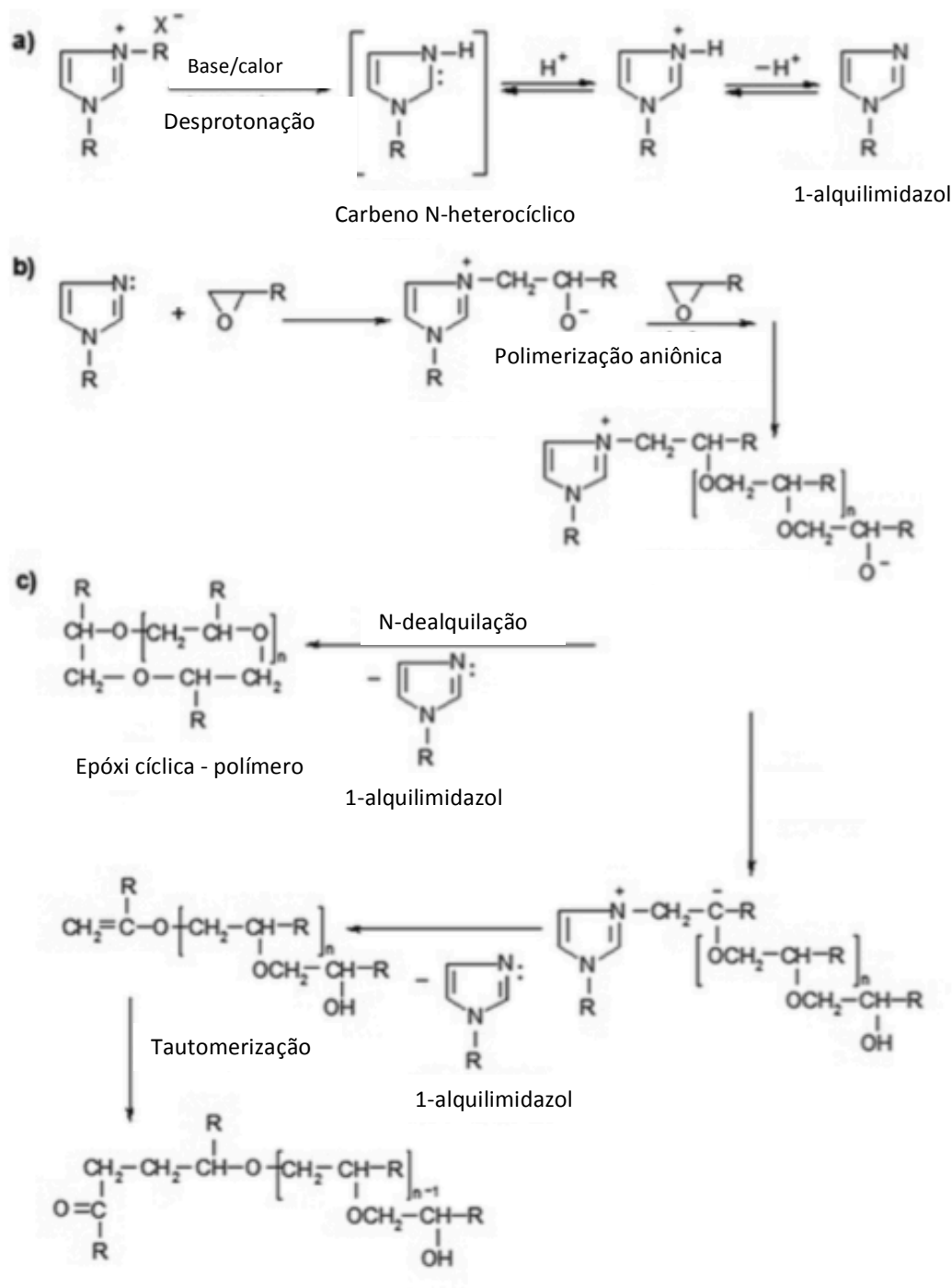


Figura 17 - Mecanismo de reação da reticulação da resina epoxidica com líquidos iônicos; (a) desprotonação do anel imidazólico; (b) reação do 1-aquilimidazol com o grupo epóxido; (c) etapa da terminação. Fonte: Maka *et al.*, 2012.

Além de atuarem como agentes de cura de resinas termofixas, LI podem permitir o controle das propriedades da interface de compósitos (Donato *et al.*, 2017, 2012, 2011, 2010,).

Donato *et al.* (2012, 2011) compararam o efeito do uso dos LI  $C_{10}MImBF_4$  e  $C_7O_3MImMeS$  no controle da estrutura e da morfologia do compósito de resina epoxídica reforçado com sílica. O compósito preparado na presença de  $C_{10}MImBF_4$  apresentou uma morfologia heterogênea, devido à má dispersão e à formação de aglomerados de sílica, resultante da baixa miscibilidade entre  $C_{10}MImBF_4$  e a resina epoxídica. Além disso, este LI atuou como plastificante e o módulo de armazenamento diminuiu com o aumento da concentração de LI. No entanto, quando precedido de uma catálise ácida, o ânion deste LI pôde interagir com grupos O-H da superfície da sílica e sua cadeia alifática orientou-se perpendicularmente à superfície da sílica, promovendo a formação um compósito com menor carga. A sua longa cadeia alifática permitiu a formação de reticulação física por interação hidrofóbica, aumentando a rigidez do compósito. A aplicação do LI  $C_7O_3MImMeS$  resultou em uma boa dispersão das partículas de sílica e um maior módulo de armazenamento. Este LI atuou como compatibilizante, devido a sua miscibilidade tanto com as cadeias de poli(oxipropileno) (POP) da resina epoxídica, como com as espécies siloxano da superfície da sílica. A Figura 18 elucida as interações presentes na interface do compósito: ligações hidrogênio entre o ânion metanossulfonato e grupos OH da sílica e interações entre o grupo trietileno glicol da cadeia lateral do LI com as cadeias de poli(oxipropileno) da resina epoxídica.

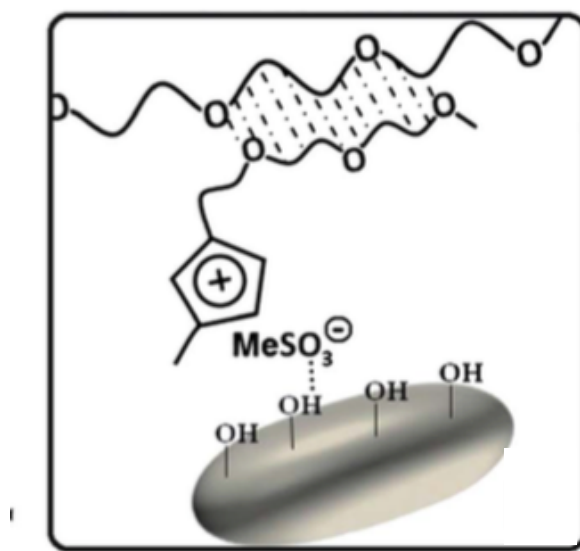


Figura 18 - Atuação do LI como compatibilizante. Fonte: Donato *et al.*, 2012.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

A fibra de aramida utilizada neste trabalho foi Kevlar 129<sup>®</sup> (956C), de título 1200 den, fornecida pela DuPont. A resina epoxídica (DGEBA) utilizada foi a AR 260 e o endurecedor a base de amina foi o AH 260, adquiridos da Barracuda. Os sais utilizados neste trabalho, cujas estruturas estão representadas na Figura 19, foram:

- Cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (**BMImCl**) da Sigma Aldrich, 99,99% (Figura 19a).
- Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (**HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl**), sintetizado pelo grupo Tecnocat (Figura 19b).
- Metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio (**C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**), sintetizado pelo grupo Tecnocat (Figura 19c).
- Metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (**BMImMeS**), sintetizado pelo grupo Tecnocat (Figura 19d).

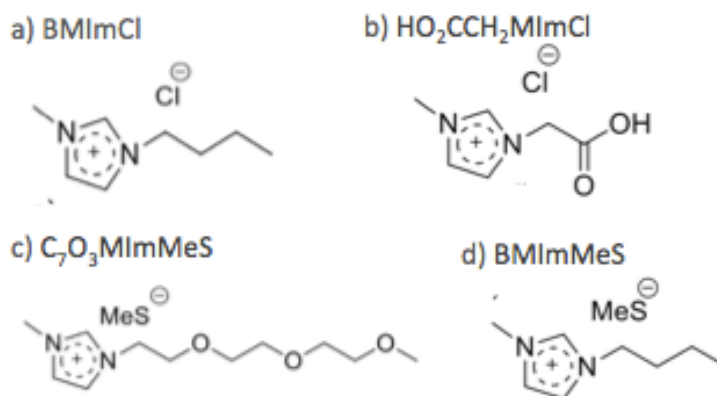


Figura 19 - Estruturas moleculares dos LI utilizados neste trabalho: (a) cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, (b) cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio, (c) metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólio, (d) metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Posteriormente, para a fabricação do compósito laminado, utilizou-se 5 camadas de 300 x 300 mm do tecido de Kevlar 29 (S745GR) de orientação bidirecional 0/90° e título 3000 den.

### 3.2 Tratamento das fibras e do tecido com os LI

#### 3.2.1 Remoção do agente de encimagem

As fibras de aramida primeiramente passaram por um processo de lavagem para a remoção do agente de encimagem presente na fibra comercial. A lavagem foi feita a partir da extração com refluxo de *n*-hexano intermitente em um aparelho Soxhlet, por 24 h, de acordo com a recomendação do fabricante (DuPont). O equipamento pode ser visto na Figura 20 (a). Para tanto, o feixe de fibra foi enrolado em torno de um rolo de papel filtro, que foi inserido em envelope do mesmo papel este arranjo foi inserido no extrator. Após a extração, as fibras foram secadas na estufa a 110 °C por 12 h.

Para a remoção do agente de encimagem presente no tecido, utilizou-se um extrator Soxhlet de maior volume (Figura 20 b) e a extração também foi efetuada por 24 h, com o solvente *n*-hexano. Posteriormente, os tecidos foram secados na estufa a 110 °C por 12 h.

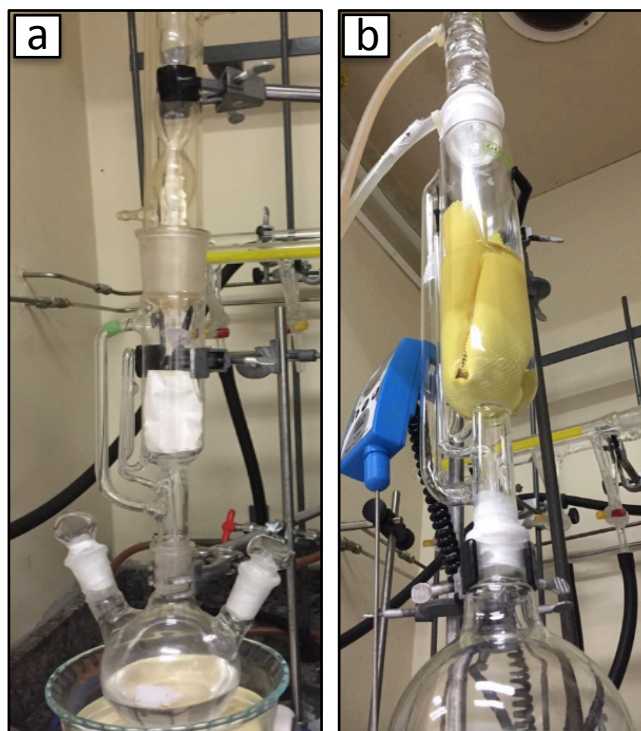


Figura 20 - Equipamento Soxhlet utilizado para a extração do agente de encimagem.

#### 3.2.2 Tratamento com os LI imidazólicos

Os tratamentos foram realizados primeiramente em uma razão mássica de LI: aramida de 1:10. Posteriormente, escolheu-se o LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** para avaliar a influência da

concentração do LI nas propriedades interfaciais da fibra e da resina e as fibras foram tratadas em uma razão mássica de **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**:aramida de 1:100.

Os LI imidazólicos foram diluídos em etanol P.A. (95%) em um tubo de ensaio. De forma a não danificar e a manter as fibras alinhadas, um pequeno tubo de vidro foi utilizado para enrolá-las em torno deste e, então, inseri-las no tubo de ensaio contendo a solução de etanol e LI (Figura 21 a). O tubo de ensaio foi levado a um banho de ultrassom a 60 °C por 60 min (Figura 21 b). Posteriormente, as fibras foram levadas à estufa para a secagem a 110 °C por 12 h. A metodologia do tratamento foi estudada em trabalhos anteriores dos grupos TECNOCAT/LAPOL, onde se verificou maior efetividade na adsorção dos LI na fibra com o uso do banho de ultrassom.

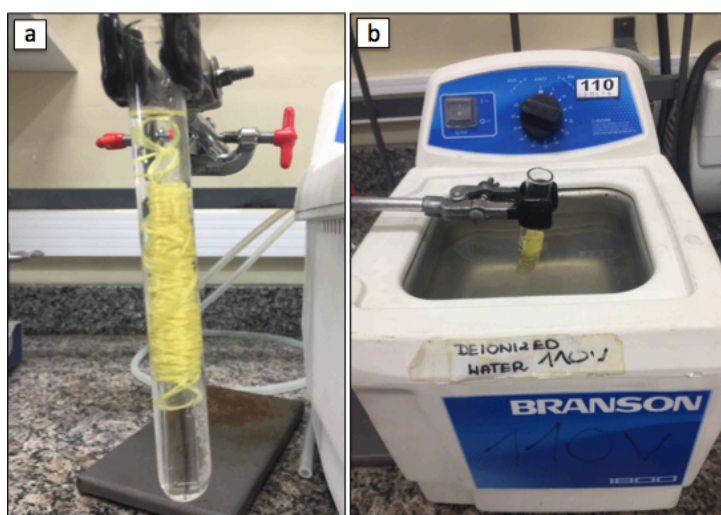


Figura 21 – Feixe imerso na solução etanol/LI (a); imersão do tubo de ensaio no banho de ultrassom (b).

Para verificar a influência do etanol e do banho de ultrassom na morfologia e nas propriedades mecânicas e interfaciais da fibra, realizou-se o mesmo procedimento com as fibras imersas em etanol. Estas amostras serão referenciadas como “branco”.

O tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** na razão mássica de LI:aramida de 1:100 foi posteriormente escolhido para ser efetuado no tecido. Para este tratamento, o sal foi diluído em, aproximadamente, 300 mL de etanol e a solução foi inserida em um béquer de 500 mL. O tecido foi tratado separadamente e enrolado de forma a moldar o béquer, conforme mostra a Figura 22. Em seguida, realizou-se o banho de ultrassom a 60 °C, por 60 min. Após o tratamento, o tecido foi posto em uma forma para a secagem de 110 °C por 12 h.

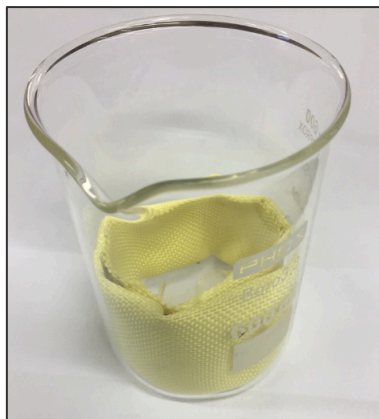


Figura 22 – Arranjo utilizado para o tratamento dos tecidos.

### 3.3 Caracterização das fibras tratadas

#### 3.3.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de fourier - refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance) foi utilizada para investigar as funcionalidades químicas da superfície das fibras antes e depois dos tratamentos. A análise foi feita no equipamento modelo Alpha-P (Bruker), disponibilizado pelo Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA), com prisma de diamante em uma resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para cada amostra, 24 varreduras foram feitas.

#### 3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada nas amostras para estimar a massa dos sais adsorvidos na superfície da fibra. Utilizou-se o equipamento TA TGA Q-50, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C/min}$ , em uma faixa de temperatura de 30 a  $750\text{ °C}$  e com fluxo de  $\text{N}_2$  de  $50\text{ mL/min}$ .

#### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a influência do tratamento na morfologia das fibras. Foram analisadas as amostras das fibras comercial, lavada, após tratamento com etanol e com os demais LI. As fibras foram metalizadas com

ouro. Utilizou-se o equipamento JEOL JSM 60-60, do LAPOL, em uma tensão de aceleração de 15 kV.

#### 3.3.4 Ensaio de tração do feixe de fibras

O ensaio de tração dos feixes foi realizado de acordo com a norma ASTM D7269. Foi utilizado o equipamento INSTRON 3382, do LAPOL. Foram utilizados 10 feixes para cada grupo de amostra e o ensaio foi realizado a uma velocidade de 250 mm/min.

### 3.4 Fabricação do compósito laminado

Dois compósitos laminados de aramida/resina epoxídica foram fabricados, um com o tecido comercial e outro com o tecido tratado com LI. Os compósitos foram produzidos pelo método de infusão. Utilizou-se 5 camadas de 300 x 300 mm do tecido bidirecional para cada placa. Uma malha de fluxo foi utilizada para facilitar e uniformizar a impregnação da resina pelas camadas. A resina foi misturada com o endurecedor, em uma razão mássica de resina:endurecedor de 100:26. A mistura foi transferida ao molde, a partir da aplicação do vácuo com uma pressão de 0,9 bar. O tempo que resina demorou para percorrer a extensão do molde foi de 25 min. Após 30 min do início do processo de infusão, a entrada de resina foi fechada e manteve-se o vácuo por 24 h para a remoção do excesso de resina. O molde utilizado na infusão está mostrado na Figura 23. Após 24 h, as placas foram postas em uma estufa a 80 °C por 6 h para a pós-cura.

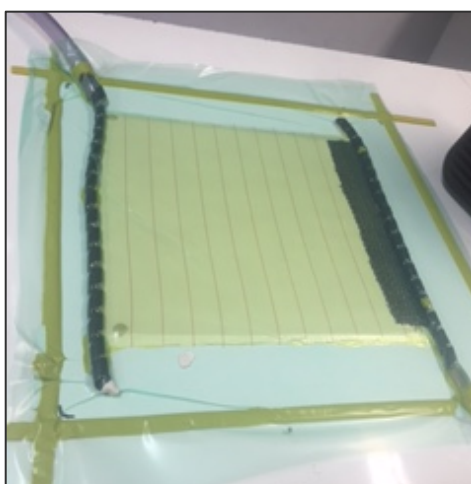


Figura 23 – Molde utilizado para a fabricação dos compósitos



### 3.5 Caracterização da interface aramida/resina epoxídica

#### 3.5.1 Cálculo do ângulo de contato

O ângulo de contato da resina epoxídica em um filamento da fibra de aramida foi aferido para verificar a molhabilidade das fibras. Um filamento único foi preso em uma moldura metálica e, em sua superfície, aplicou-se gotículas da resina (AR 260) com auxílio de uma agulha. As gotículas foram então observadas em um microscópio ótico Axio Scope A1 marca Carl Zeiss, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR), com uma lente de ampliação de 20x (Figura 24).

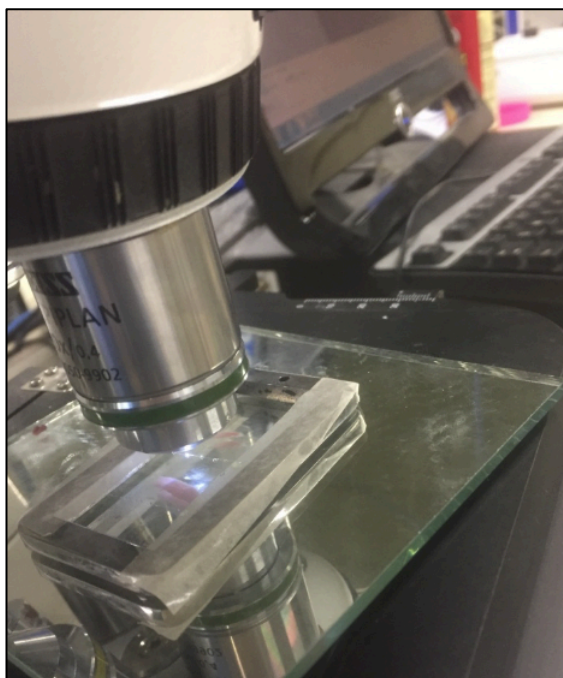


Figura 24 – Gotas da resina em filamento preso em moldura metálica sendo visualizadas no microscópio.

As micrografias obtidas foram analisadas através do software Image J, no qual se mediu o comprimento da fibra molhada pela gota, diâmetro da gota e raio da fibra, como mostra a Figura 25. Estas medidas foram utilizadas para o cálculo do ângulo de contato pelo método de espalhamento de gotas de líquidos em superfícies cilíndricas (Wagner, 1990).

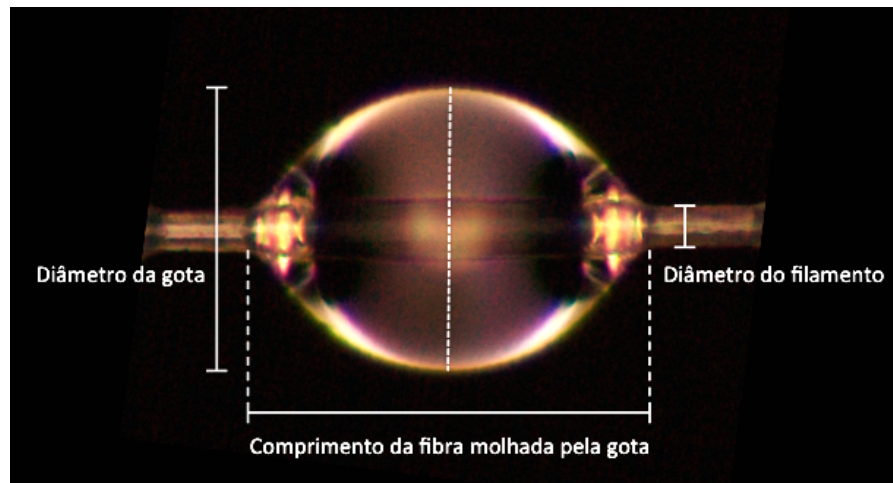


Figura 25 – Medidas geométricas das gotículas utilizadas para o cálculo do ângulo de contato

A referida técnica derivou-se do método proposto por Carroll (Carroll, 1976), a partir da equação de Young-Laplace :

$$\Delta p \equiv p_L - p_V = \gamma_{LV} C \quad (3)$$

onde  $\Delta p$  é a diferença de pressão entre o líquido e o vapor,  $\gamma_{LV}$  é a energia livre da interface entre o líquido e o vapor e  $C$  é a curvatura total dessa interface. Assumindo equilíbrio termodinâmico, a diferença de pressão é constante e, para todo  $\gamma_{LV}$  constante,  $C$  também é constante. Assim, Carroll desenvolveu uma expressão para o perfil da gota, a partir da qual o comprimento reduzido da fibra molhada pela gota no cilindro é dado pela seguinte equação:

$$l = 2[aF(\phi, k) + tE(\phi, k)] \quad (4)$$

onde  $l$  é a razão entre o comprimento da fibra molhada pela gota e o raio do cilindro e  $t$  é a divisão entre o raio da gota e o raio do cilindro. O parâmetro  $a$  é dado por:

$$a = \frac{(t \cos \theta - 1)}{t - \cos \theta} \quad (5)$$

onde  $F$  e  $E$  são integrais elípticas incompletas de Legendre tabeladas de primeiro e segundo tipos. O argumento  $\phi$  é calculado pela expressão:

$$\sin \phi = \left[ \left( \frac{1}{k^2} \right) - \left( 1 - \frac{1}{t^2} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

E o argumento  $k$  é obtido por:

$$k^2 = 1 - \frac{a^2}{t^2} \quad (7)$$

A Equação (5) pode ser plotada para  $t$  em função do comprimento reduzido ( $l$ ) para valores de  $\theta$  de  $0^\circ$  a  $60^\circ$ , como representado na Figura 26.

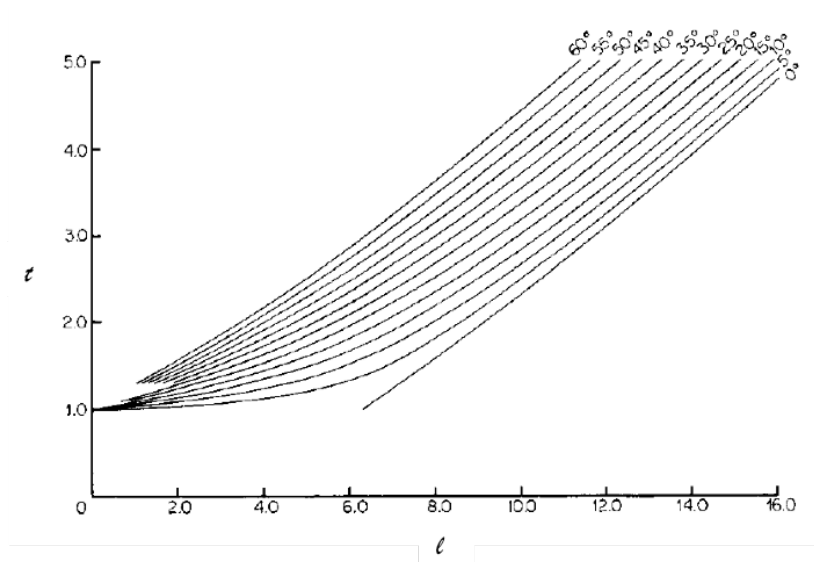


Figura 26 – Gráfico  $t \times l$  para valores de  $\theta$  de  $0^\circ$  a  $60^\circ$ . Fonte: Carroll, 1976.

Wagner (1990) desenvolveu um método numérico baseado no método descrito acima para o cálculo mais preciso do ângulo de contato. O autor expressou as integrais de Legendre, Equação (4), na seguinte forma:

$$R_f(x, y, z) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{(\xi + x)(\xi + y)(\xi + z)}} \quad (8^a)$$

$$R_D(x, y, z) = \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{(\xi + x)(\xi + y)(\xi + z)^3}} \quad (8b)$$

onde  $x$  é  $\cos^2 \phi$  e  $y = 1/t^2$ , simplificando a Equação (2) para:

$$l = 2 \left[ \sin \phi (a + t) R_f - \frac{1}{3} t k^2 \sin^3 \phi R_D \right] \quad (9)$$

O ângulo de contato pode ser obtido por interpolação, onde dois valores podem ser obtidos pelo gráfico de Carroll (Figura 26). Um terceiro valor é obtido por interpolação (Equação 9) dos primeiros valores, pelo valor de  $l$  calculado pela Equação (9) e por  $l^*$ , valor

obtido pelas medidas experimentais. Assim, de maneira iterativa são obtidos valores para o ângulo de contato sucessivamente ( $i=4,5,\dots$ ) até que a diferença entre eles  $((\theta_i - \theta_{i-1})/\theta_i)$  seja desprezível ( $<0,01\%$ ).

$$\theta_i = \frac{\theta_{i-2} - \theta_{i-1}}{l_{i-2} - l_{i-1}} l^* + \frac{l_{i-2}\theta_{i-1} - l_{i-1}\theta_{i-2}}{l_{i-2} - l_{i-1}} \quad (10)$$

Para cada amostra, 15 gotas foram analisadas e os testes ANOVA de fator único e teste t em 95% de confiança foram utilizados para verificar a validade das diferenças estatísticas entre as médias dos ângulos de contato.

### 3.5.2 Propriedades adesivas entre as fibras de Kevlar e a resina epoxídica

A determinação das propriedades adesivas entre as fibras de aramida e a resina epoxídica foi feita pelo teste de *pull-out*, a partir do qual é possível estimar a tensão de cisalhamento interfacial (IFSS – *interfacial shear strength*). Normalmente, o teste de *pull-out* é realizado com o filamento único. No entanto, neste trabalho, realizou-se o teste de *pull-out* com o feixe de fibras, pois, para fibras de pequenos diâmetros, são necessários equipamentos especiais para a efetuação do ensaio com filamento único. Além da maior facilidade experimental, o teste feito em feixes se mostra efetivo para a comparação das propriedades adesivas em fibras tratadas (Cheng *et al.*, 2016<sup>a</sup>, 2016b; De Lange *et al.*, 2001; Yue e Padmanabhan, 1999).

Para a preparação dos corpos de prova, utilizou-se moldes de silicone com cavidades de altura de 2,5 mm e 1 mm. Os moldes de silicone foram fabricados com um contramolde, que foi produzido com placas de resina poliéster de 2,5 mm de altura para o primeiro molde, e placas de vidro de 1 mm de altura para o segundo molde. Durante a moldagem, os feixes atravessaram transversalmente o molde e foram alinhados com auxílio de uma estrutura externa e com a colocação de pesos de aproximadamente 5 g na extremidade inferior, conforme exhibe a Figura 27. A resina molhou, por capilaridade, parte do feixe que estava acima do molde. A utilização de pesos foi importante para propiciar o alinhamento do feixe perpendicular ao plano. Em configurações anteriores, a falta de alinhamento provocou rompimento de alguns corpos de prova em local indesejado, pois o cobrimento da resina em parte não alinhada do feixe resultou na introdução de tensões neste local, causando um rompimento inadequado dos corpos de prova durante o teste.

O molde com cavidades de altura de 2,5 mm gerou corpos de prova cujos comprimentos de fibra embebida, que foram medidos com o uso de um paquímetro, foram,

em média, 2,5 mm. Para as fibras comerciais, esta configuração do teste de *pull-out* foi efetiva, ou seja, ocorreu o descolamento do feixe da placa de resina. No entanto, para as fibras tratadas com LI, a força necessária para o descolamento ultrapassou à carga máxima em tração do fio. Por este motivo, descartou-se este molde e utilizou-se o molde de cavidades de altura de 1 mm.

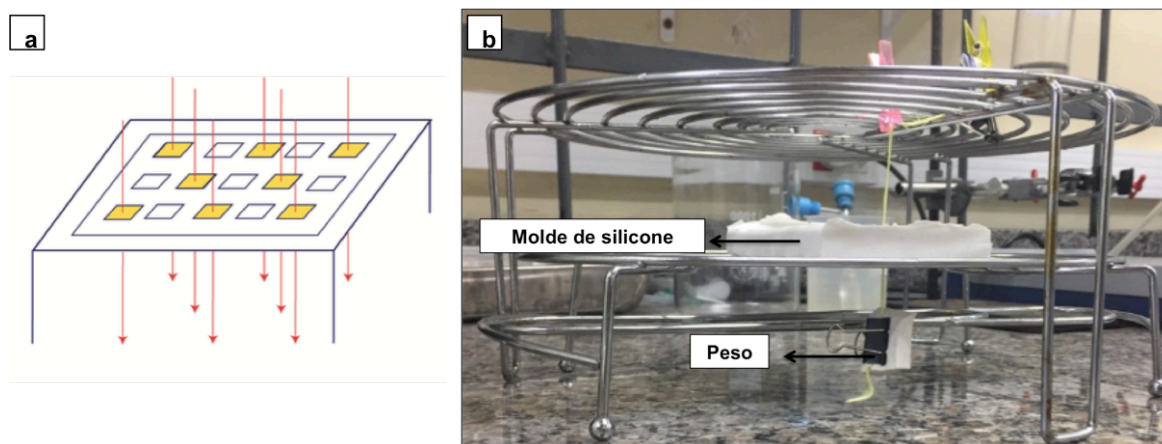


Figura 27 – Representação do arranjo empregado para o preparo das amostras de *pull-out* (a) e a estrutura utilizada (b).

A resina epoxídica foi submetida à degasagem em vácuo por 10 min para eliminação de gases presentes na mesma. Em seguida, adicionou-se o agente de cura, em uma proporção mássica de 100:26 de resina:endurecedor e colocou-se a mistura nas cavidades. Após 24 h, os corpos de prova foram retirados do molde e pós-curados a 80 °C por 6 h.

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaio universal (EMIC-Instron 23-5D), no LAPOL, a uma velocidade de 2 mm/min. Inicialmente, utilizou-se uma garra que causou rompimento no feixe de fibras pela introdução de tensões, causadas pelo pressionamento do feixe pelas garras (Figura 28 a). Para evitar esta concentração de tensões, trocou-se esta garra por aquela utilizada no teste de tração dos feixes (Figura 28 b).

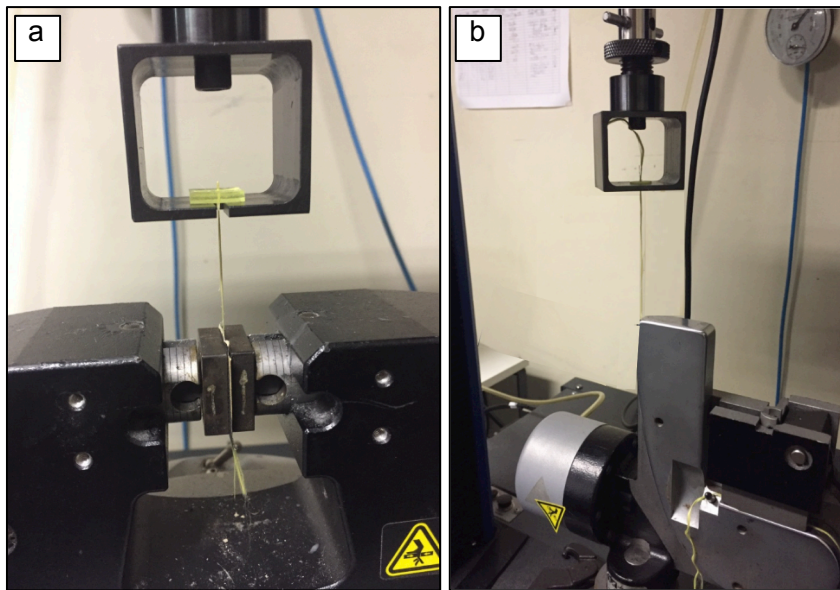


Figura 28 – Estruturas utilizadas para o ensaio de *pull-out*: garra de utilização descontinuada (a) e arranjo final utilizado (b).

A resistência ao cisalhamento interfacial (IFSS) foi calculada pela Equação (10).

$$\tau_{IFSS} = \frac{F_{pull-out}}{p_f l_e} \quad (10)$$

onde  $F_{pull-out}$  é a força de descolamento do feixe de fibras do disco de resina epoxídica,  $p_f$  é perímetro do feixe e  $l_e$  é o comprimento da fibra embebida.

O comprimento da fibra embebida foi obtido a partir da média de três medidas feitas por um paquímetro no centro da placa da resina para cada corpo de prova. O perímetro do feixe foi obtido a partir das imagens do orifício por onde o feixe atravessou a placa de resina. As imagens foram obtidas por microscopia ótica das placas de resina de cada corpo de prova, que tiveram que ser previamente lixadas e polidas. A partir das imagens, o perímetro do orifício foi medido com o software Image J (Figura 29).

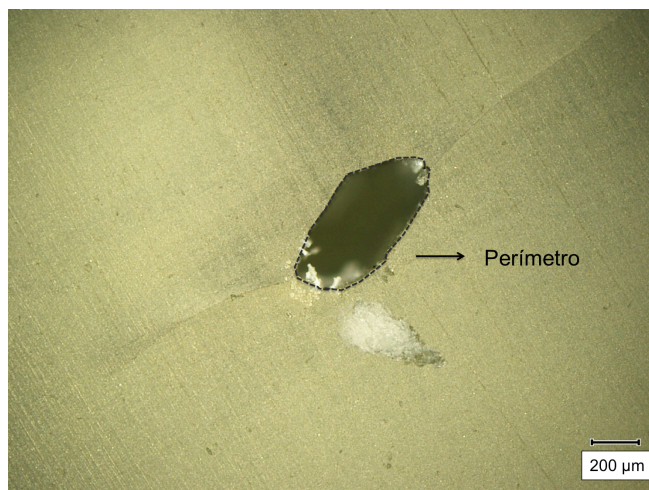


Figura 29 – Orifício por onde o feixe de fibras sofreu o descolamento (*pull-out*).

### 3.6 Caracterização mecânica dos compósitos laminados

A resistência à tração e a resistência *short beam*, ou ao cisalhamento interlaminar (ILSS – *interlaminar shear strength*) foram obtidas através dos ensaios de tração, com base na norma ASTM D3039-14 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*) e do ensaio de *short beam*, segundo a norma ASTM D2344-16 (*Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*), respectivamente. Os testes foram realizados na máquina MTS 647 no LAPOL. Os corpos de prova foram usinados das placas de compósitos no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) por jato d'água de 1 mm de diâmetro em uma pressão de 4000 bar.

Para o ensaio de tração, corpos de prova de dimensões 250 × 25 × 3 mm foram utilizados e, em suas extremidades, foram colados *tabs* (placas de resina epoxídica reforçadas com fibra de vidro de dimensões 36 × 25 × 1 mm). A velocidade do teste foi de 2 mm/min e o módulo foi obtido com o uso de extensômetro, que foi removido após 0,5 % da deformação.

Para o ensaio de *short beam*, utilizou-se 15 corpos de prova de dimensões 3 × 6 × 18 mm. Calculou-se o ILSS a partir da seguinte expressão :

$$\tau_{SBS} = \frac{3P_{max}}{4bt} \quad (11)$$

onde  $\tau_{SBS}$  é a resistência ao cisalhamento interlaminar,  $P_{max}$  é a força máxima aplicada, e  $t$  e  $b$  são a espessura e a largura da amostra, respectivamente.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Influência da lavagem e dos tratamentos nas propriedades físico-químicas e morfológicas da fibra

A Figura 30 mostra o espectro do FTIR da fibra de aramida comercial (a) e a Tabela 3 resume as bandas características da mesma. A Figura 30 (b) mostra o espectro da fibra após a lavagem. A banda larga centrada em  $3382\text{ cm}^{-1}$  da curva (a) é característica de estiramentos O-H da água, indicando a presença de umidade na fibra comercial. Na fibra lavada, esta banda está ausente, indicando a remoção da umidade da fibra no processo de extração. Observa-se uma diminuição de intensidade nos picos presentes em  $2918$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos a estiramentos C-H de alcanos, possivelmente presentes no agente de encimagem, bem como na atenuação das bandas presentes em  $1735$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a estiramentos C=O e C-O, respectivamente, característicos do composto éster ou aldeído, também contido no agente de encimagem. Assim, possivelmente a extração do agente de encimagem pelo método de *Soxhlet* foi efetiva.

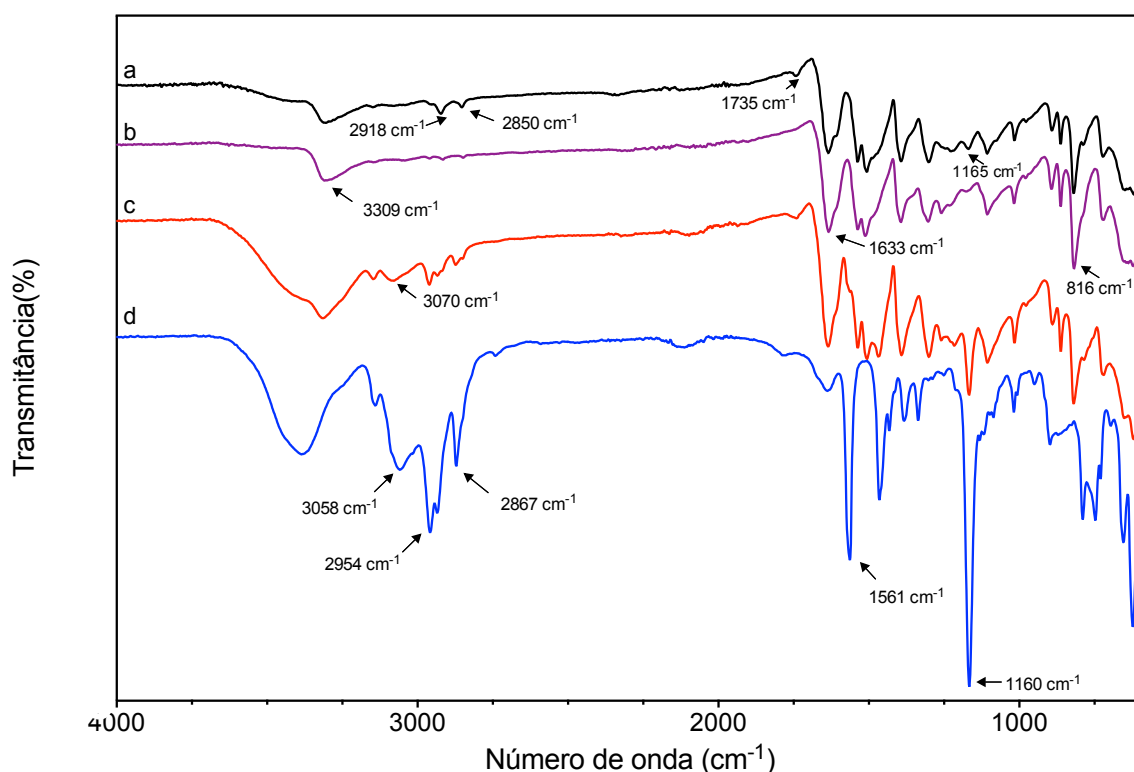


Figura 30 - Espectro de infravermelho da fibra comercial (a), após extração do agente de encimagem por *Soxhlet* (b), da fibra tratada com **BMImCl** (c) e do LI **BMImCl** (d).



Tabela 3 - Atribuições das bandas presentes no Kevlar 129 comercial (Villar-Rodil et al., 2001).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas
3309	Estiramento N-H de amida secundária em forma <i>trans</i>
1633	Estiramento C=O da amida, geralmente designado para grupos de amida ligados por ligações hidrogênio
1537	Deformação N-H e estiramento C-N
1507	C=C de anel aromático
1015	Vibração C-H característica de compostos aromáticos para-substituídos
816	Vibrações C-H fora do plano de dois hidrogênios adjacentes do anel aromático
862, 719	Deformações N-H fora do plano

As curvas (c) e (d) da Figura 30 mostram os espectros de infravermelho da fibra tratada com **BMImCl** do LI **BMImCl**, respectivamente e a Tabela 5 resume as principais bandas do LI. A banda larga presente entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup> na curva (d) é característica da ligação O-H da água e mostra a natureza higroscópica do LI. Nota-se também a presença de umidade na fibra tratada. É possível observar que o pico característico das ligações de N-H do Kevlar encontra-se deslocado para 3313 cm<sup>-1</sup>, na fibra tratada. A banda associada à ligação C=O também se deslocou para 1635 cm<sup>-1</sup>, o que pode indicar interação do grupo carbonila com o LI.

O pico 3058 cm<sup>-1</sup> da curva (d) da Figura 30 é característico de vibrações de estiramento C-H interagindo com o ânion cloreto. Este pico pode ser visto na fibra tratada com o sal **BMImCl**, no entanto deslocado para 3070 cm<sup>-1</sup>. Estes deslocamentos podem indicar interação entre o grupo amida da fibra de aramida e o ânion cloreto do LI. Entre 2954 e 2867 cm<sup>-1</sup> encontram-se os picos referentes às vibrações C-H alifáticos do grupo butila e do grupo metila associado diretamente ao anel imidazólio no espectro do LI, assim como no espectro da fibra tratada com o mesmo. Água está presente tanto na fibra tratada quanto no LI, devido à natureza higroscópica deste sal. Os picos em 1561 e 1160 cm<sup>-1</sup> do espectro do **BMImCl** representam modos de estiramento do anel imidazólio, sendo que o primeiro está ausente no espectro da fibra tratada. A Tabela 4 resume as principais bandas do LI **BMImCl**.

Tabela 4 - Bandas características do **BMImCl** (MacMillan et al., 2014).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas
3356	Estiramento O-H da água
3200-3000	Estiramentos C-H do anel imidazólico
3058	Estiramentos C4-H e C2-H do anel com o ânion cloreto
3000-2850	Estiramentos C-H alifático dos grupos $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ do grupo butila e do grupo metila ligado ao anel
1562 e 1166	Estiramentos do anel imidazólio

A Figura 31 exibe os espectros da fibra lavada (a), da fibra tratada com **BMImMeS** (b), além do espectro do líquido iônico **BMImMeS** (c). As bandas em 1115, 1039 e  $765\text{ cm}^{-1}$  presentes no espectro do LI são características do ânion metanossulfonato. A banda associada ao N-H do Kevlar deslocou-se para  $3306\text{ cm}^{-1}$ , assim como a banda associada à carbonila se deslocou para  $1636\text{ cm}^{-1}$ . É possível identificar alguns picos característicos do **BMImMeS** na fibra tratada. Os picos associados às ligações dos C-H aromáticos estão deslocados para 3151 e  $3101\text{ cm}^{-1}$ . O S-O assimétrico deslocou-se para uma frequência maior ( $1041\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, a banda associada à ligação C-S se deslocou para  $776\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 5 resume as principais bandas do LI **BMImMeS**.

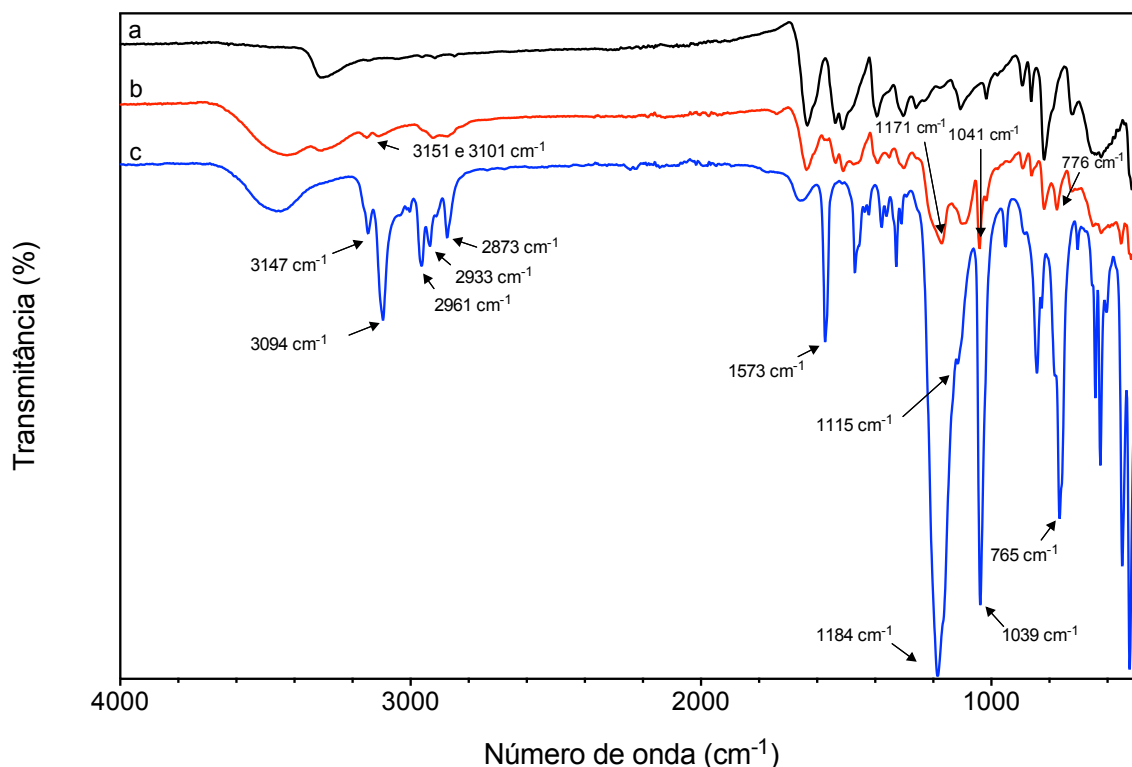


Figura 31 - Espectros de infravermelho da fibra lavada (a), da fibra tratada com **BMImMeS** (b) e do líquido iônico **BMImMeS** (c).

Tabela 5 - Resumo dos picos característicos do líquido iônico **BMImMeS** (Brandt et al., 2011)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das Bandas
3147 e 3094	Estiramentos C-H aromáticos
2961, 2933 e 2873	Estiramentos C-H alifático
1573 e 1184	Estiramentos C-N do anel imidazólio
1471	Deformação C-H alifático
1115 e 1039	Estiramentos S-O
765	Estiramentos S-C

A Figura 32 exibe os espectros da fibra lavada (a), da fibra tratada com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (b) e do líquido iônico **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (c). A fibra tratada com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** apresentou deslocamentos das bandas características das ligações N-H e C=O da amida para 3306 e 1636 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. As três bandas em 3147, 3096 e 3006 cm<sup>-1</sup>, do espectro do

**C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (Figura 32 c) são características das ligações C-H aromáticas do anel. No espectro da fibra, o pico referente a uma das ligações C-H do anel é deslocado para 3117 cm<sup>-1</sup>, o que pode indicar que a interação entre o ânion metanossulfonato e o anel seja diminuída na presença da fibra. O deslocamento da banda 1041 para 1044 cm<sup>-1</sup> também pode indicar este efeito (Zhang et al., 2013; Donato et al., 2015). A Tabela 6 reúne as principais bandas características do LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**.

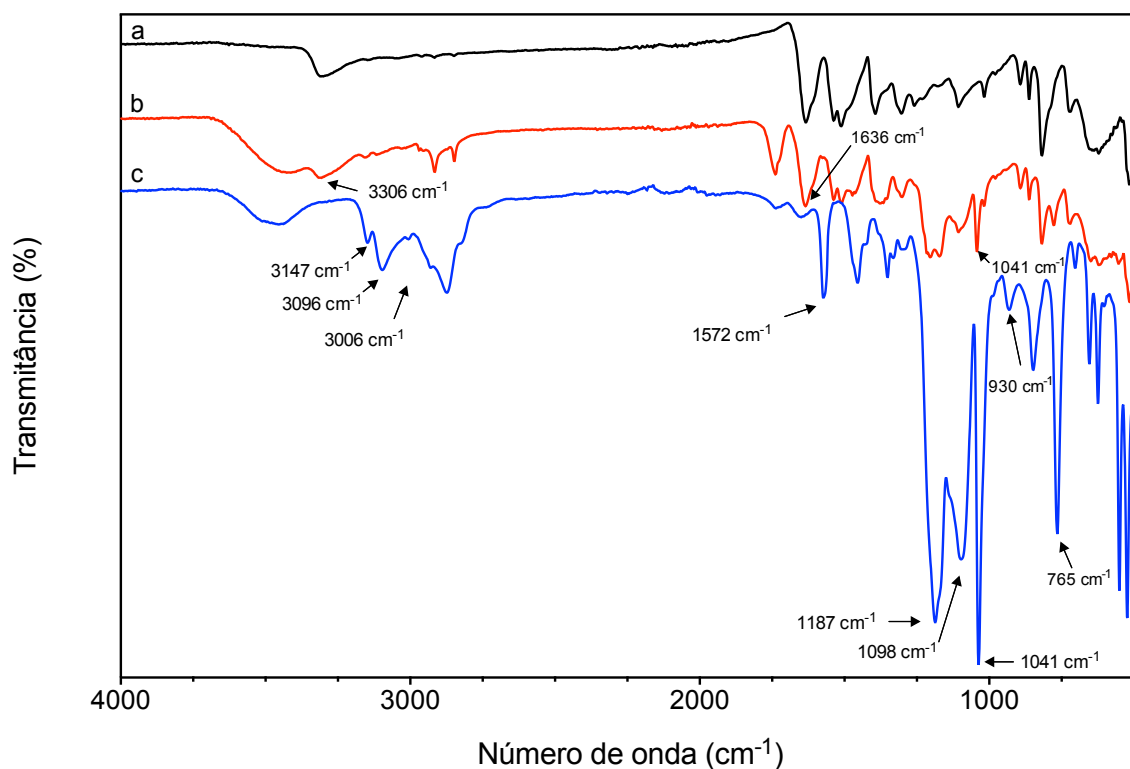


Figura 32 - Espectros de FTIR da fibra lavada (a), fibra tratada com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (b) e do líquido iônico **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (c).

Tabela 6 - Bandas características do **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (Schrekker et al., 2008 e Donato et al., 2015).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das Bandas
3147, 3096, 3006	Estiramentos de C-H aromático
1572 e 1187	Estiramentos C-C e C-N do anel
1098 e 1041	Estiramentos SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
930	Estiramentos C-O-C
765	Estiramentos C-S

A Figura 33 exibe os espectros da fibra lavada (a), fibra tratada com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (b) e do LI **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (c) e a Tabela 7 resume as principais bandas características do LI. A banda associada ao estiramento N-H da estrutura do Kevlar presente na amostra tratada não apresentou deslocamento, no entanto possui uma significativa menor intensidade. A banda característica da carbonila da amida também apresentou uma menor intensidade, além de um deslocamento para  $1638\text{ cm}^{-1}$ . O pico de forte intensidade em  $1717\text{ cm}^{-1}$  presente no espectro do LI é característico da carbonila do grupo ácido carboxílico presente na cadeia lateral deste LI. Esta banda está presente na fibra tratada, porém deslocada para  $1718\text{ cm}^{-1}$ . É possível notar, também, o aparecimento da bandas da carboxila do LI, que está deslocada para  $1166\text{ cm}^{-1}$ . Estes deslocamentos podem indicar uma interação da cadeia lateral do LI com a fibra. A menor intensidade das bandas N-H e C=O da fibra tratada com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl**, em comparação às fibras resultantes dos demais tratamentos, podem ser resultado de uma maior interação deste LI com a fibra.

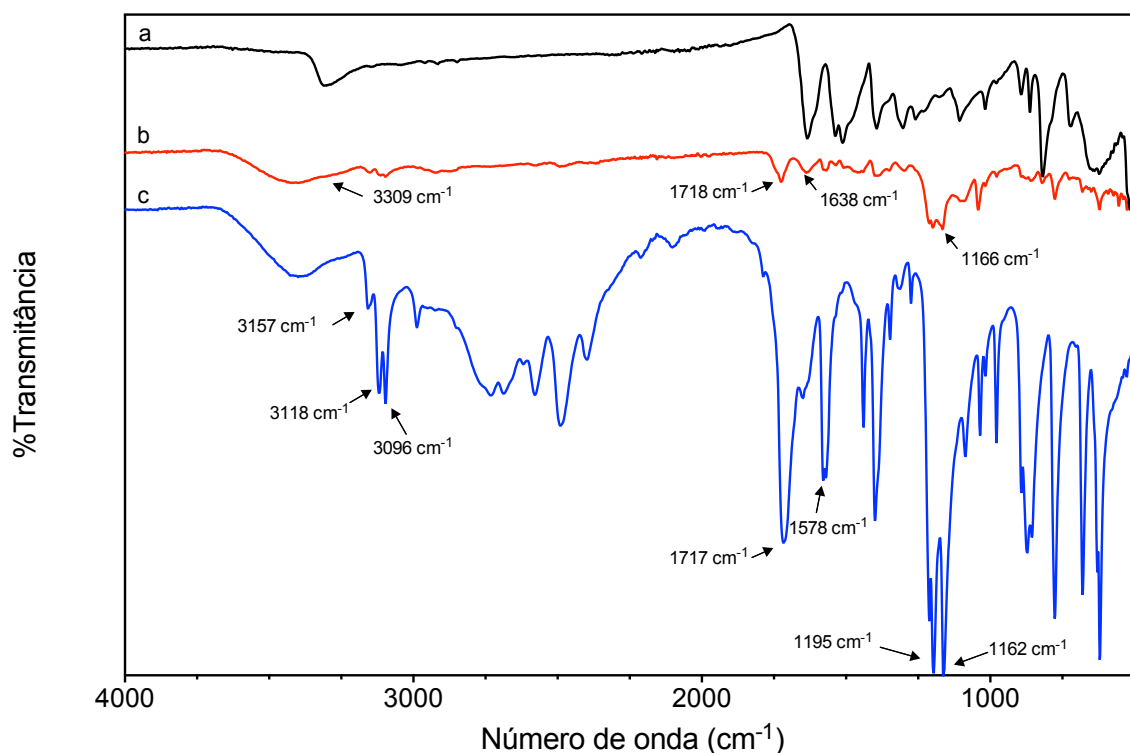


Figura 33 - Espectros de FTIR da fibra lavada (a), fibra tratada com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (b) e do líquido iônico **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (c).

Tabela 7 – Bandas características do  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{MImCl}$  (Xuan *et al.*, 2012)

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas
3157, 3118 e 3096	Estiramentos de C-H aromático
3000-2800	Estiramentos C-H alifático
1717	Estiramento simétrico da carbonila
1578 e 1195	Estiramentos C=C e C=N do anel imidazólio
1162	Estiramentos da carboxila

#### 4.1.1 Análise térmica das fibras após a lavagem e os tratamentos

A partir dos termogramas obtidos na análise de TGA foram obtidas a temperatura inicial de decomposição da fibra ( $T_{\text{onset}}$ ) e o percentual de massa de LI presente nas fibras tratadas. A temperatura inicial de decomposição da fibra foi obtida no software Advantage (TA Instruments), a partir da intersecção entre as retas tangentes aos pontos inicial e final da curva de maior perda de massa. O percentual mássico de LI presente na fibra tratada foi estimado pela perda de massa observada na faixa de temperatura em que o LI se decompõe. Nos gráficos da derivada da curva massa  $\times$  temperatura das fibras tratadas, é possível verificar a presença de um pico adicional de perda de massa em comparação à curva da fibra lavada, que é atribuído à decomposição do LI. Assim, a faixa de temperatura de decomposição do LI foi estimada a partir das temperaturas referentes ao início e ao fim do pico.

A Figura 34 exibe os termogramas da fibra comercial e da fibra lavada. É possível notar uma menor perda de massa nas temperaturas até 100 °C na fibra lavada, referente à retirada de umidade pelo processo de extração do agente de encimagem com *n*-hexano. A fibra comercial apresentou uma temperatura inicial de decomposição de 565,9 °C, enquanto a fibra lavada apresentou uma temperatura de 562,3 °C.

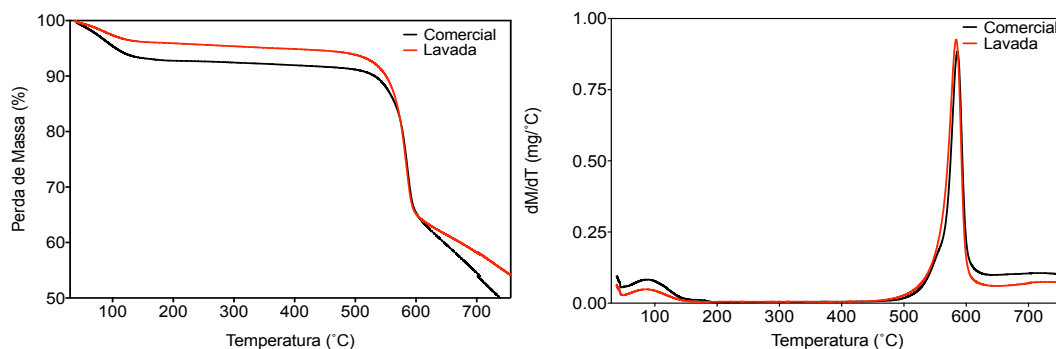


Figura 34 - Termogramas das fibras comercial e lavada.

A Figura 35 exibe as curvas de TGA das fibras lavada, tratada com **BMImCl** e com **BMImMeS**. Para a amostra **BMImCl**, entre aproximadamente 196 °C e 430 °C, observou-se uma perda de massa aproximada em 8%. Da mesma forma, entre 275 °C e 460 °C, observa-se uma perda de massa de 5% na amostra **BMImMeS**. Em ambos os tratamentos, a temperatura inicial de decomposição da fibra permaneceu aproximadamente igual à da fibra comercial, no entanto o início de degradação ocorreu em temperatura mais elevada em relação à fibra lavada.

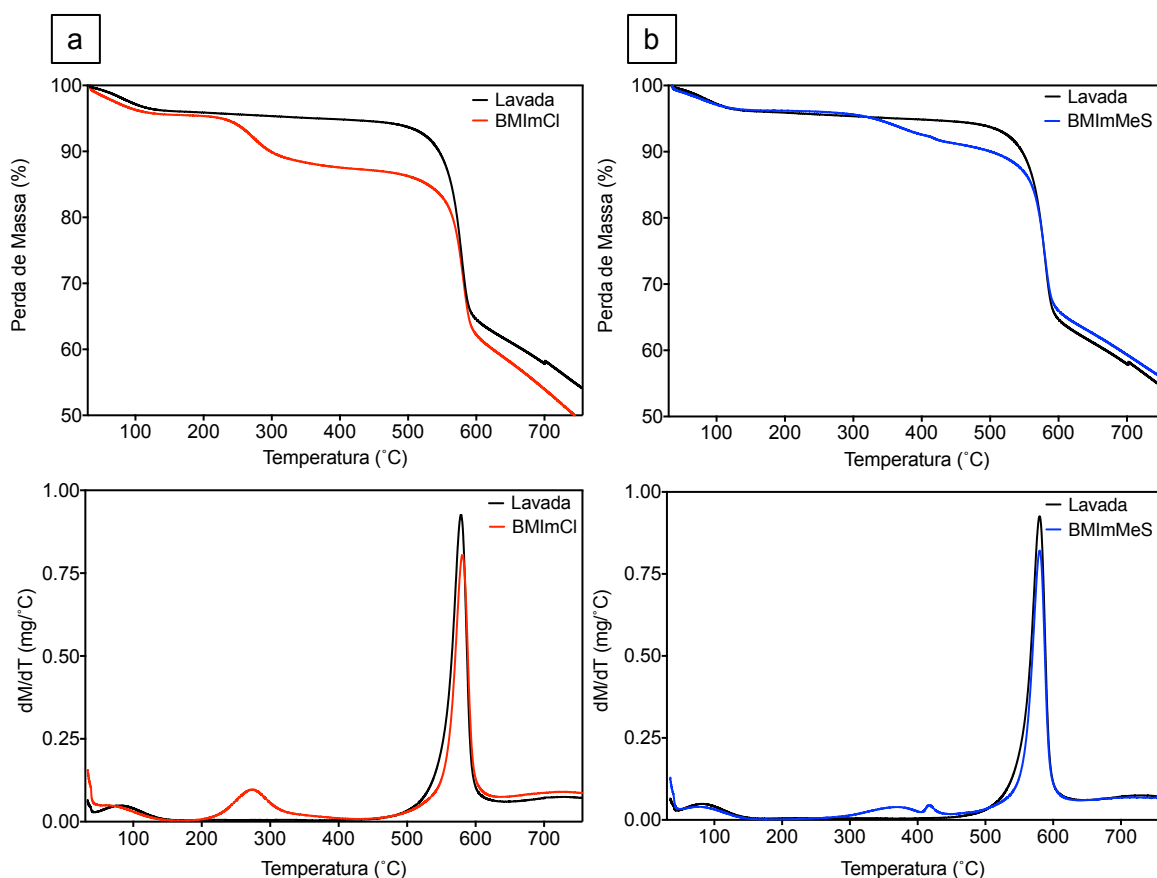


Figura 35 - Termogramas da fibra tratada com **BMImCl** (a) e da fibra tratada com **BMImMeS** (b) em comparação à fibra lavada.

Os termogramas das amostras tratadas com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** em comparação à fibra lavada estão exibidos na Figura 36. Na amostra C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS, observa-se uma perda de massa de 11% entre 260 °C e 450 °C, enquanto que na amostra HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl observa-se uma perda de massa de 11% entre as temperaturas 220 °C e 452 °C. Em ambas amostras tratadas houve um deslocamento da temperatura inicial de decomposição para valores superiores ao da fibra comercial, indicando que o tratamento pode ter aumentado ligeiramente a estabilidade térmica das fibras. A Tabela 8 reúne as informações obtidas pela análise de TGA. Os maiores valores de líquido iônico adsorvido nas amostras C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS e HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl indicam uma interação mais forte entre estes LI e a fibra, possivelmente devido à presença dos grupos polares da cadeia lateral, que podem formar interações mais fortes a fibra.

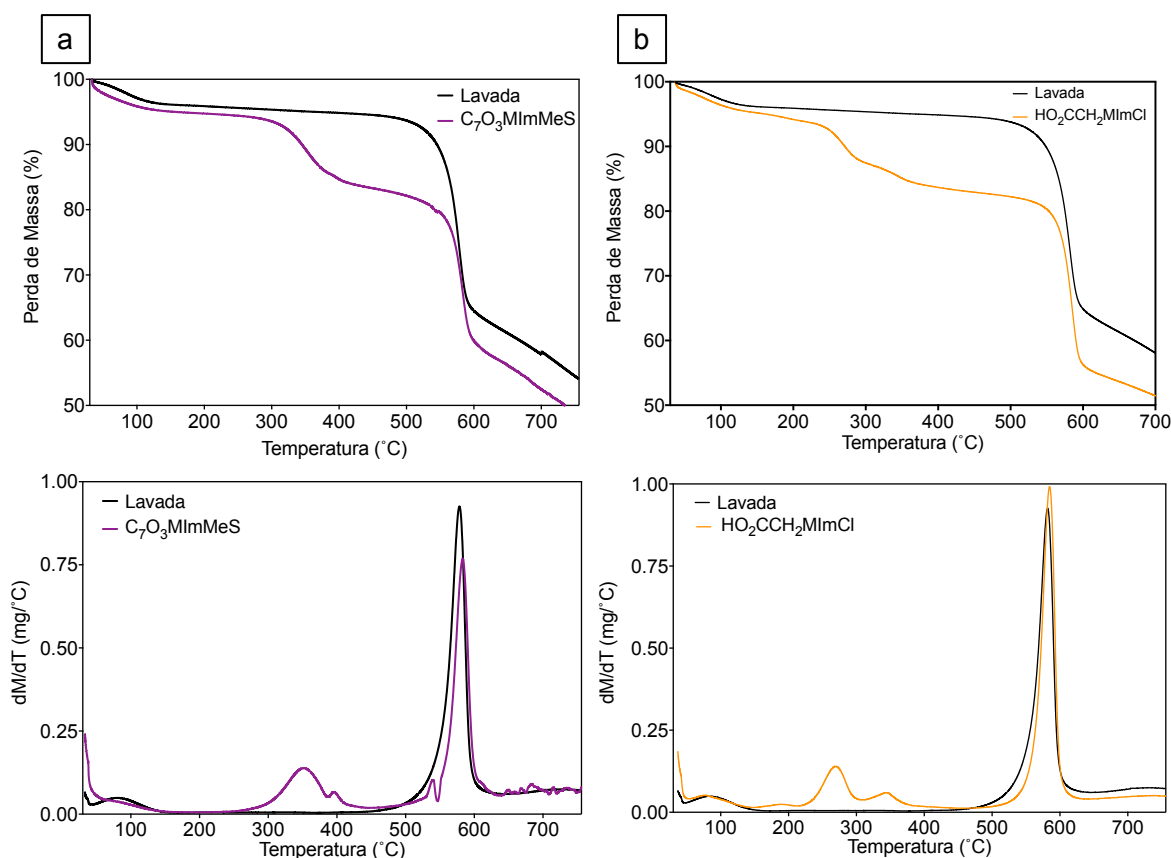


Figura 36 - Termogramas da fibra tratada com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (a) e da fibra tratada com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (b) em comparação à fibra lavada.



Tabela 8 - Massa adsorvida de LI, temperatura inicial de perda de massa associada ao Kevlar ( $T_{onset}$ ).

Amostra	Massa de LI (%)	Faixa de temperatura associada à perda de massa de LI (°C)	$T_{onset}$ (°C)
Comercial	-	-	565,9
Lavada	-	-	562,6
BMImCl	8	196 - 430	565,7
BMImMeS	5	275 - 460	565,7
OMeS	11	260 - 450	568,5
OOHCl	11	220 - 452	570,7

#### 4.1.2 Efeito da lavagem e dos tratamentos na morfologia da fibra

A Figura 37 mostra as imagens de MEV obtidas das fibras comercial (a), lavada (b) e tratada com etanol (c). Nota-se que a extração do agente de encimagem por *Soxhlet* não alterou a morfologia da fibra. A amostra tratada com etanol apresentou microfibrilas, indicando uma possível degradação das fibras, que pode ter sido causada tanto pelo etanol como pelo banho de ultrassom. Segundo Liu *et al.* (2008), o fenômeno de cavitação na superfície da fibra causada pelo ultrassom pode causar rompimentos de estruturas moleculares da superfície da fibra, causando a formação de sulcos e de microfibrilas.

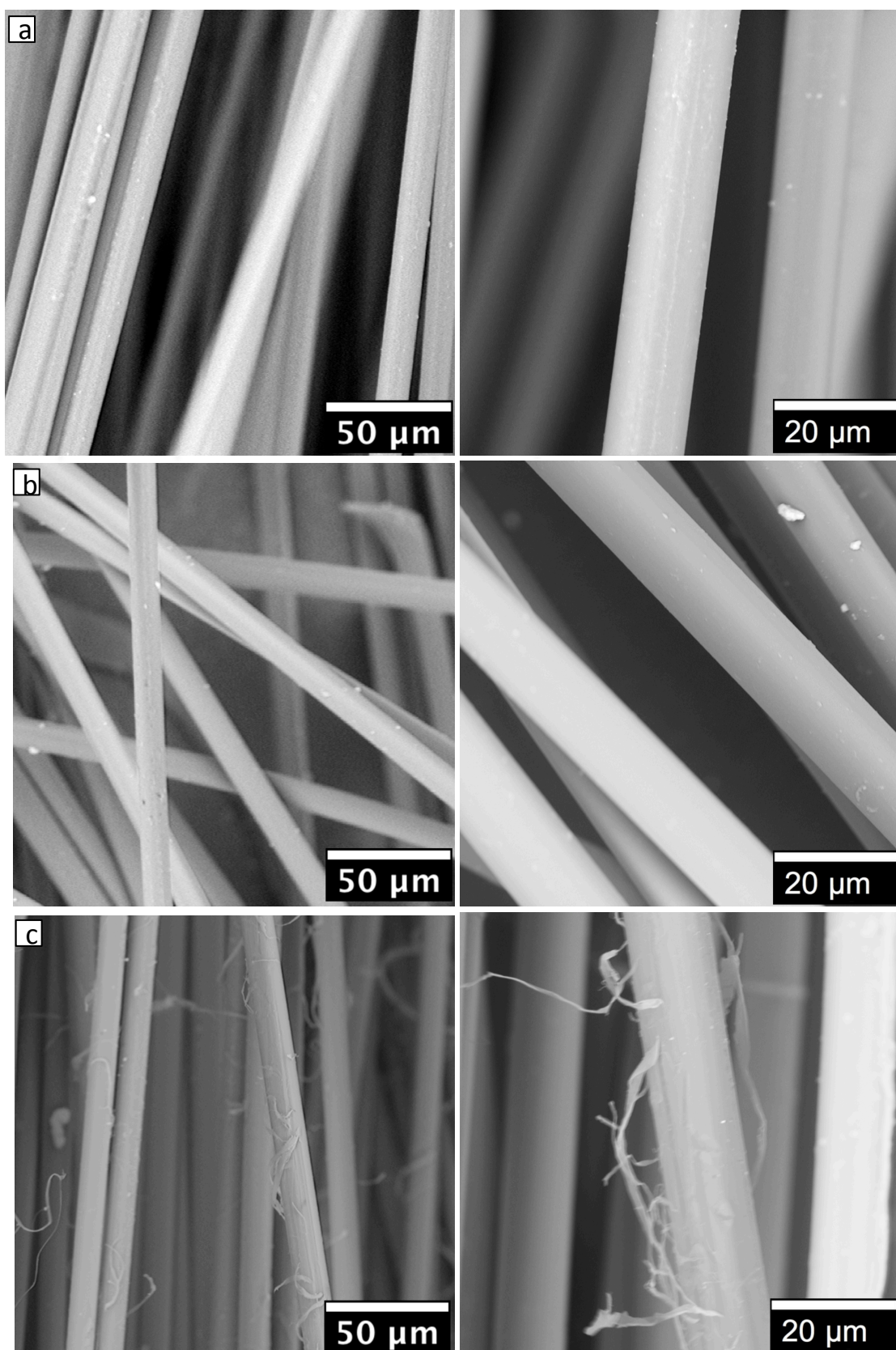


Figura 37 - Micrografias da fibra comercial (a), da fibra lavada (b) e da fibra tratada com etanol/ultrassom (branco).

Na Figura 38 referente às amostras **BMImCl** (a) e **BMImMeS** (b), respectivamente, pode-se notar que o LI é adsorvido de forma heterogênea na superfície da fibra. O líquido iônico **BMImMeS** aparentemente causou maior dano à fibra, uma vez que é possível notar a presença de diversas microfibrilas geradas pelo rompimento de camadas da estrutura lamelar da fibra.

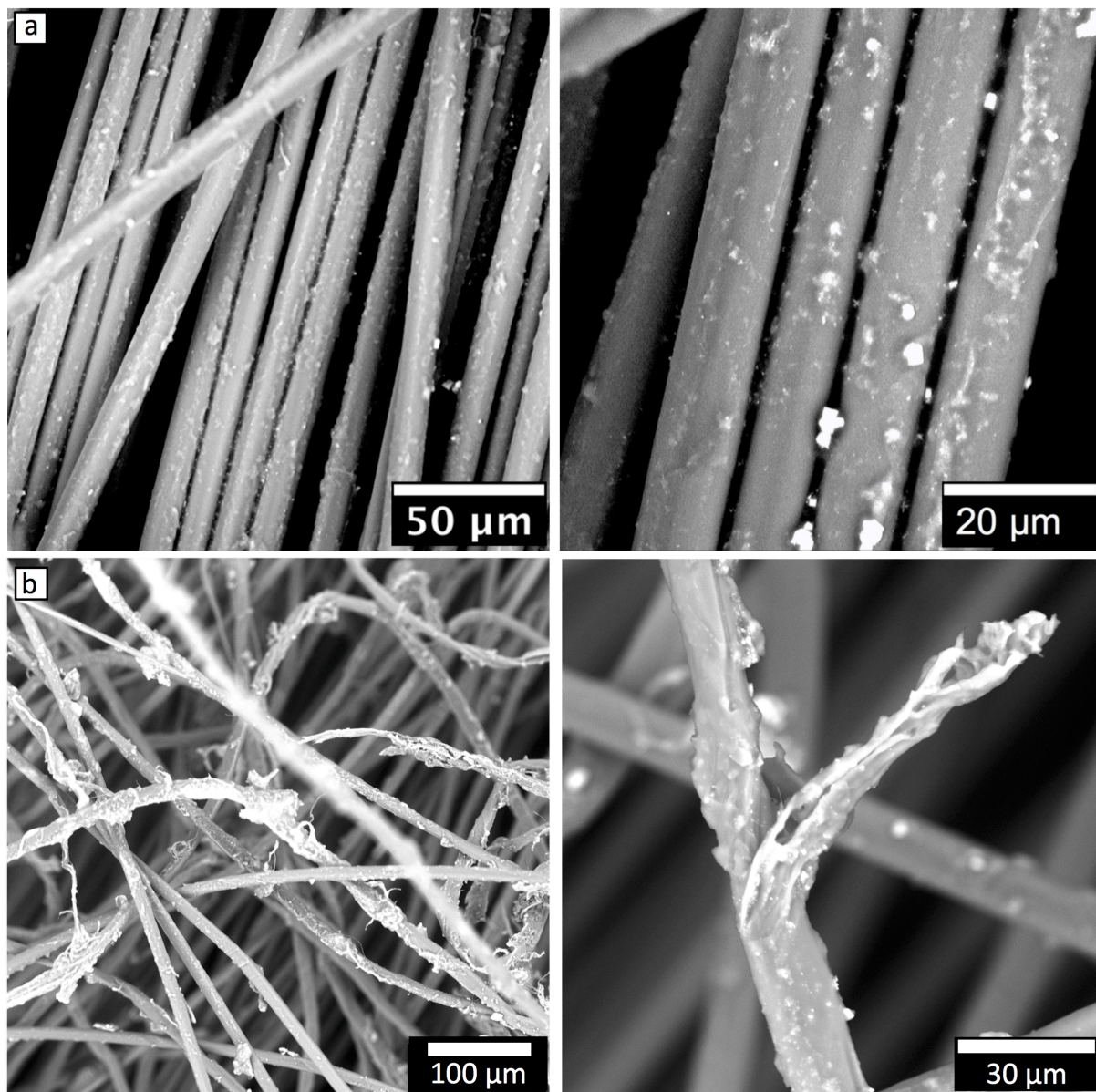


Figura 38 – Micrografias das fibras tratadas com **BMImCl** (a) e com **BMImMeS** (b).



A Figura 39 (a) e (b) mostra um efeito ligante provocado pelos líquidos iônicos **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl**, respectivamente e estes LI parecem cobrir a superfície da fibra de forma mais homogênea, tornando a superfície da fibra mais lisa, em comparação aos tratamentos com os LI de cátion BMIm.

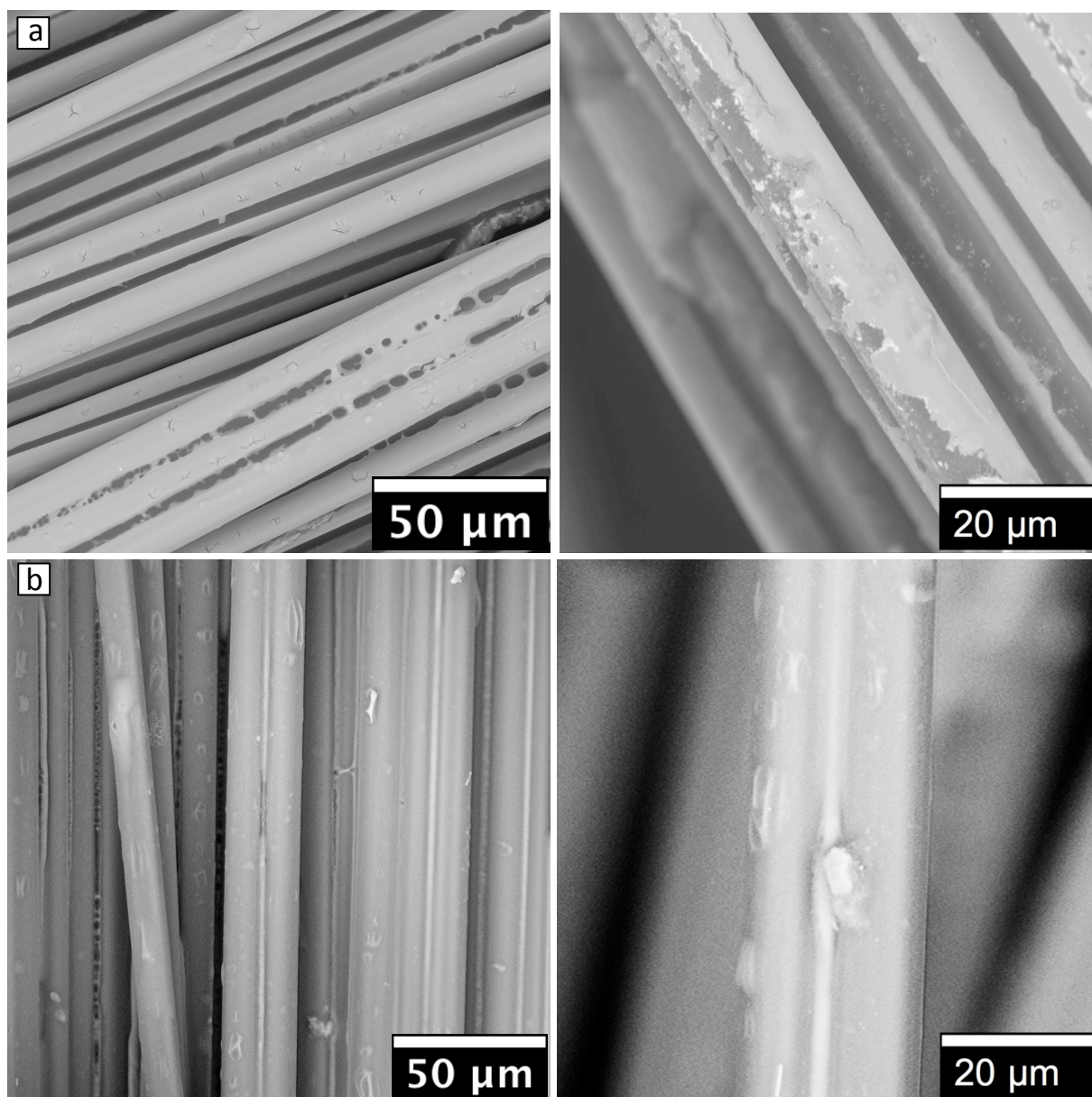


Figura 39 - Micrografia das fibras tratadas com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** (a) e com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** (b).

## 4.2 Influência da lavagem e dos tratamentos na resistência mecânica da fibra

A Figura 40 mostra o gráfico força  $\times$  deformação obtido no teste de tração das fibras comercial, lavada e tratada com etanol/ultrassom (branco) e a Tabela 9 resume a média e o desvio-padrão dos resultados obtidos. A fibra comercial apresentou uma força de ruptura de  $274,2 \text{ N} \pm 2,9$ , a fibra lavada apresentou uma força de ruptura de  $268,2 \text{ N} \pm 6,1$  e a amostra “branco” apresentou um valor de  $279,7 \text{ N} \pm 4,0$ . A análise ANOVA não detectou diferença significativa entre as médias ( $F=1,77$ ,  $p=0,1894$ ). Curiosamente, a microdesfibrilação causada pelo tratamento com etanol/ultrassom não impactou o desempenho mecânico da fibra e esse comportamento também foi observado por Liu *et al.* (2008). Além disso, tanto a fibra lavada como a fibra tratada com etanol apresentaram uma levemente maior deformação até a ruptura (Tabela 10), enquanto o módulo da fibra diminuiu após ambos os processos. Embora média da tenacidade dos feixes da amostra “branco” foi superior ao da fibra comercial, este valor não apresentou diferença estatisticamente significativa.

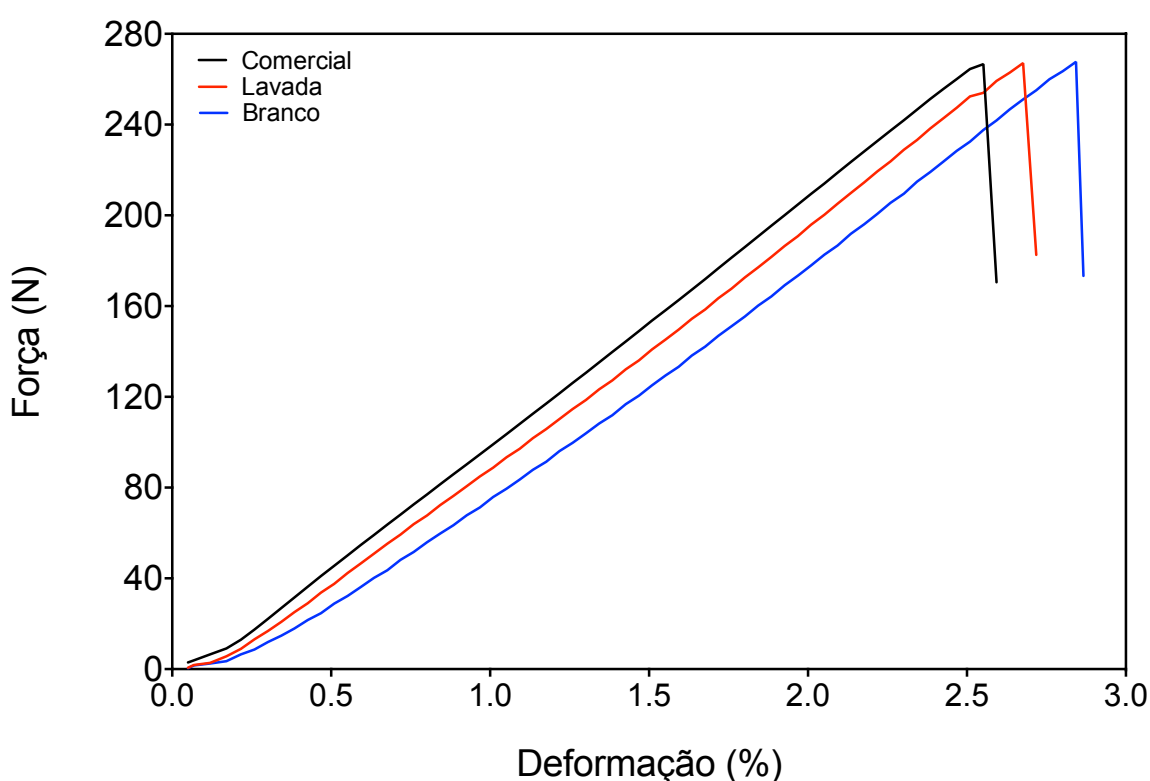


Figura 40 - Gráfico força  $\times$  deformação típico obtido do teste de tração do feixe para as amostras comercial, lavada e branco.

Tabela 9 - Resultados do teste de tração do feixe de fibras para as amostras comercial, lavada e etanol.

Amostra	Força de Ruptura (N)	Módulo (N/tex)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (mN/tex)
Comercial	274,2 (dp = 9,09) <sup>a</sup>	83,6 (dp = 2,6) <sup>a</sup>	2,49 (dp = 0,1) <sup>a</sup>	25,47 (dp = 1,7) <sup>a</sup>
Lavada	268,2 (dp = 19,19) <sup>a</sup>	75,6 (dp = 3,0) <sup>b</sup>	2,67 (dp = 0,2) <sup>a</sup>	25,39 (dp = 3,5) <sup>a</sup>
Branco	279,7 (dp = 12,05) <sup>a</sup>	72,5 (dp = 1,8) <sup>c</sup>	2,82 (dp = 0,1) <sup>b</sup>	27,60 (dp = 2,4) <sup>a</sup>

\* Médias que não possuem letras em comum são estatisticamente diferentes

A Figura 41 exibe as curvas obtidas no teste de tração das fibras tratadas com LI em comparação à fibra comercial e a Tabela 10 resume os resultados obtidos. Os LI **BMImCl** e **BMImMeS** provocaram uma diminuição na resistência mecânica da fibra, enquanto que as médias da força de ruptura das fibras tratadas com os LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** não se mostraram significativamente diferentes daquela apresentada pela fibra comercial.

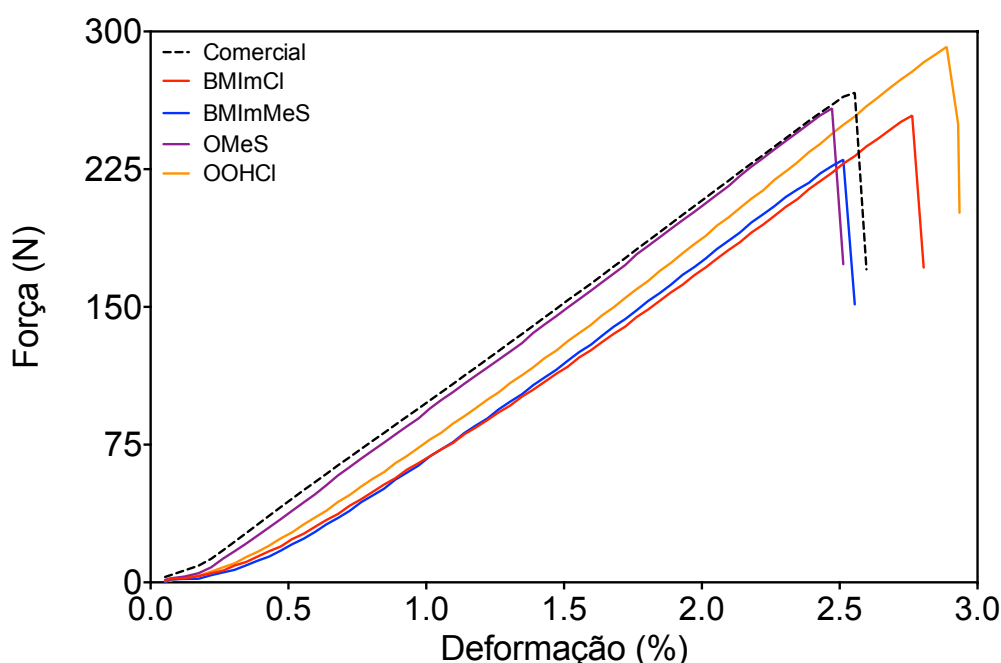


Figura 41 - Gráfico força x deformação típico obtido do teste de tração do feixe da fibra comercial e das fibras tratadas.

Esses diferentes comportamentos observados parecem estar ligados à natureza da cadeia lateral do cátion imidazólio. É possível cadeia lateral apolar alquila de **BMImCl** e **BMImMeS** não interaja com os grupos polares da fibra, mas seus ânions, cloreto e metanossulfonato, podem formar ligações hidrogênio com a fibra. Assim, as cadeias laterais

dos LI **BMImCl** e **BMImMeS** podem se alinhar perpendicularmente às cadeias de PPTA, comportamento semelhante ao reportado por Donato *et al.* (2011) entre um LI de cadeia lateral alquila e partículas de sílica. Como a interação entre o ânion e o grupo N-H pode romper as ligações intermoleculares da aramida, a cadeia lateral alquila pode causar uma repulsão entre as cadeias do polímero, causando rompimento de camadas da estrutura lamelar da fibra, diminuindo sua resistência mecânica. O aparecimento das microfibrilas vistas nas imagens de MEV também pode ser consequência desse efeito. Diferentemente, as cadeias laterais polares dos LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** podem interagir com a fibra. Os grupos éter do C<sub>7</sub>O<sub>3</sub> podem formar ligações hidrogênio com o grupo N-H, enquanto a carbonila e a hidroxila do HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> podem formar ligações hidrogênio com o grupo N-H e com a carbonila do PPTA. Assim, as cadeias da fibra são aproximadas, explicando o efeito ligante observado nas imagens de MEV e a integridade mecânica das amostras C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS e HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl.

Observa-se, também, a influência do ânion nas propriedades mecânicas da fibra. A amostra BMImMeS apresentou menor resistência à tração que a BMImCl (teste t, p=0,0062). Da mesma forma, a força de ruptura média obtida pela amostra HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl foi superior ao da amostra C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS. Esta tendência pode se explicada pela maior basicidade do ânion metanossulfonato em comparação ao cloreto, que permite uma interação mais forte com o N-H, portanto promovendo rompimentos entre as ligações de hidrogênio intermoleculares do PPTA em maior extensão. Além disso, ainda que a alta variabilidade entre os resultados dificulte o estabelecimento de uma relação direta entre o uso do LI e o aumento da força de ruptura, as fibras tratadas com **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** apresentaram uma maior força de ruptura média em relação a fibra comercial. Esta amostra também teve uma maior deformação até sua ruptura e apresentou maior tenacidade.

Tabela 10 - Resultados do teste de tração do feixe de fibras

Amostra	Força de Ruptura (N)	Módulo (N/tex)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (mN/tex)
Comercial	274,2 (dp = 9,09) <sup>ad</sup>	83,6 (dp = 2,6) <sup>a</sup>	2,49 (dp = 0,1) <sup>a</sup>	25,47 (dp = 1,7) <sup>abde</sup>
BMImCl	254,9 (dp = 23,66) <sup>b</sup>	76,5 (dp = 4,8) <sup>b</sup>	2,64 (dp = 0,2) <sup>ab</sup>	22,14 (dp = 4,8) <sup>bcd</sup>
BMImMeS	229,7 (dp = 22,05) <sup>c</sup>	73,9 (dp = 4,2) <sup>bc</sup>	2,47 (dp = 0,1) <sup>a</sup>	19,01 (dp = 3,2) <sup>c</sup>
C <sub>7</sub> O <sub>3</sub> MImMeS	256,7 (dp = 12,73) <sup>a</sup>	78,6 (dp = 3,4) <sup>abc</sup>	2,60 (dp = 0,2) <sup>a</sup>	22,88 (dp = 2,6) <sup>d</sup>
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> MImCl	287,8 (dp = 18,18) <sup>d</sup>	73,7 (dp = 3,4) <sup>c</sup>	2,88 (dp = 0,1) <sup>b</sup>	27,50 (dp = 2,8) <sup>e</sup>

- Médias que não possuem letras em comum são estatisticamente diferentes

A Figura 42 exibe o gráfico *boxplot* dos resultados do teste de resistência a tração dos feixes. Os pontos do gráfico representam valores considerados atípicos (intervalo de confiança de 95%), a linha horizontal representa a mediana, a linha vertical representa a amplitude, o retângulo representa o primeiro e o terceiro quartil, que contém 50 % dos valores obtidos.

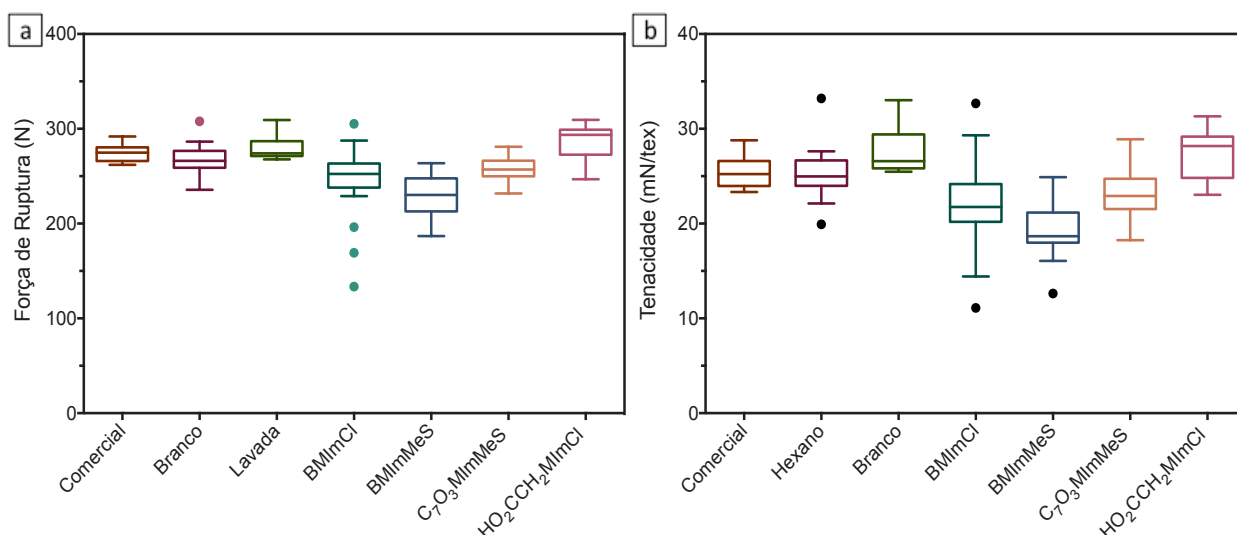


Figura 42 - *Boxplot* dos resultados da força de ruptura (a) e tenacidade (b).

A Figura 43 esquematiza as interações que podem ocorrer entre os LI e as fibras. Os ânions pode formar ligações hidrogênio com o grupo N-H (Dewilde *et al.*, 2016), enquanto ligados com o cátion em uma interação íon-íon (Sowmiah *et al.*, 2009). Os anéis imidazólicos podem se atrair entre si, a partir da interação  $\pi$  *stacking* (Donato *et al.*, 2017). Na Figura 43 (a), as cadeia laterais apolares se orientam perpendicularmente à cadeia de PPTA e podem interagir entre si por forças de van der Waals. Na Figura 43 (b), os ânions e as cadeias laterais polares formam ligações hidrogênio com a fibra e entre si.



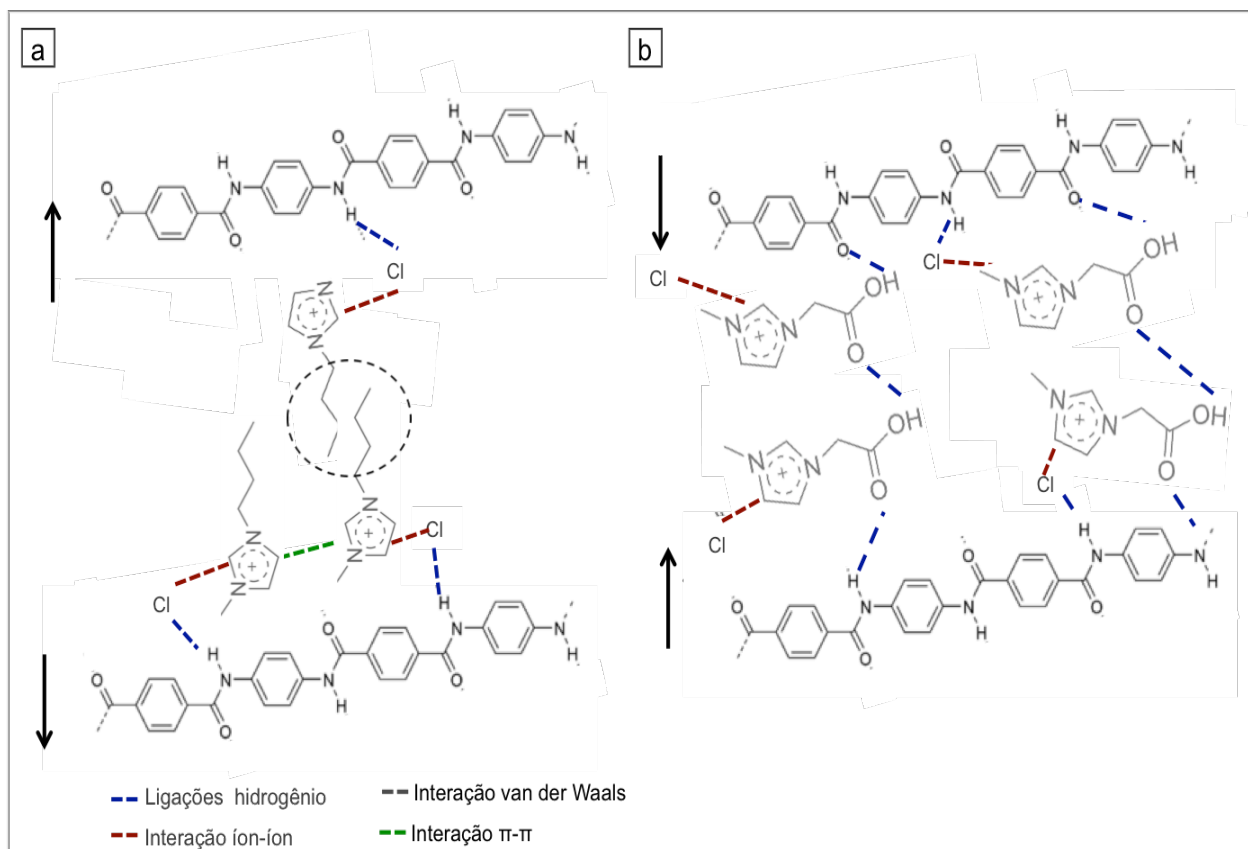


Figura 43 – Interação entre os LI e as moléculas de PPTA.

#### 4.3 Influência da lavagem e dos tratamentos na molhabilidade e adesão

O perfil das gotas da resina epoxídica obtido após os diferentes tratamentos das fibras está exibido na Figura 44.

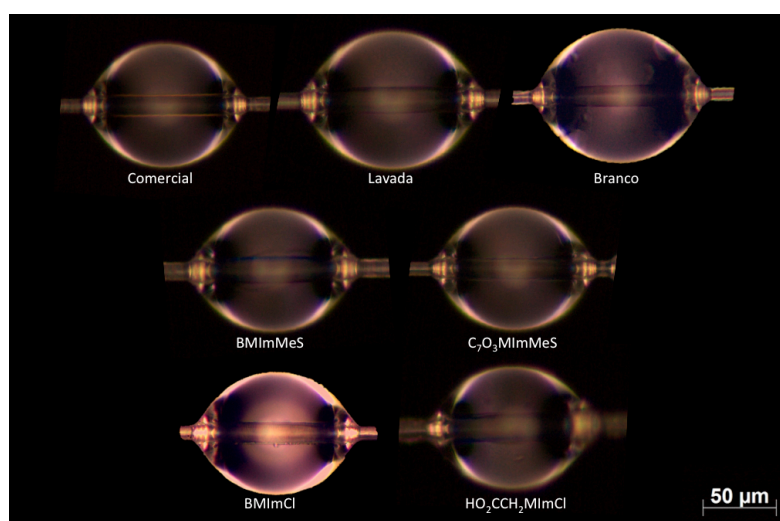


Figura 44 - Micrografias das gotas da resina epoxídica sobre as diferentes amostras.

A Figura 45 mostra o gráfico *boxplot* dos resultados de ângulo de contato (a) dos resultados do ensaio de *pull-out* (b) das amostras comercial, lavada e “branco” e a Tabela 11 resume as médias e os desvios-padrão dos resultados obtidos. A análise ANOVA revelou diferença significativa entre as médias de ângulo de contato ( $F = 18,23$  e  $p < 0,0001$ ) e não considerou diferença estatística entre as médias de IFSS ( $F = 1,41$  e  $p = 0,26$ ).

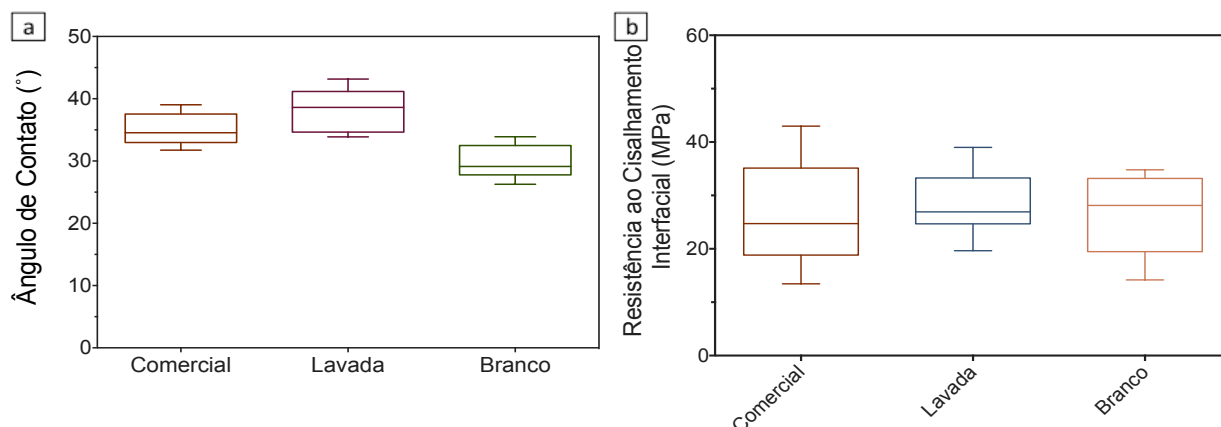


Figura 45 - *Boxplot* dos resultados de ângulo de contato (a) e do teste de *pull-out* (b) das amostras comercial, lavada e branco.

O valor de ângulo de contato obtido para a fibra comercial está entre os valores encontrados por Milyochin *et al.* (2016) e Xing *et al.* (2015) de 31° e 38°, respectivamente. Nota-se que, entre a fibra comercial e a fibra lavada, há um aumento do ângulo de contato. É possível que este aumento seja causado pela remoção de grupos polares presentes no agente de encimagem, que podem ser identificados no espectro de FTIR da fibra comercial (Figura 30). Grupos oxigenados podem aumentar a energia superficial e a reatividade da fibra, resultando no aumento da molhabilidade (Wang *et al.*, 2015; Xing *et al.*, 2015). A diminuição do ângulo de contato observada na fibra tratada com etanol/ultrassom, amostra “branco”, pode ser decorrência do rompimento das estruturas moleculares causada pelo ultrassom. Liu *et al.* (2008) verificou que este rompimento provocou aumento da concentração de oxigênio na superfície da fibra, assim novos grupos funcionais na superfície foram gerados, resultando no aumento da energia superficial da fibra, contribuindo para o aumento da molhabilidade. Além disso, o aumento da rugosidade da superfície da fibra, evidenciado pelas fibrilas desprendidas dos filamentos da fibra, aumenta a área de contato entre a fibra e a resina, permitindo maior penetração líquido na fibra, o que também pode diminuir o ângulo de contato (Gu *et al.*, 2012).

O valor de IFSS encontrado para a fibra comercial está de acordo com os valores encontrados por De Lange *et al.* (2001), de 31,3 MPa e por Li e Xia (2010), de 27 MPa. A

remoção do agente de encimagem e o tratamento com etanol/ultrassom não modificaram a resistência ao cisalhamento interfacial entre a fibra e a matriz. Segundo os resultados obtidos, o possível intertravamento mecânico consequente da maior rugosidade da superfície da amostra tratada com etanol não pareceu influenciar a adesão.

Tabela 11 - Resultados de ângulo de contato e IFSS para as fibras comercial, lavada e tratada com etanol

Amostra	Ângulo de Contato	IFSS (MPa)
Comercial	34,92° (dp = 2,58) <sup>a</sup>	26,78 (dp = 9,39) <sup>a</sup>
Lavada	38,62° (dp = 3,41) <sup>b</sup>	28,58 (dp = 5,753) <sup>a</sup>
Branco	29,65° (dp = 2,69) <sup>c</sup>	26,69 (dp = 7,93) <sup>a</sup>

\* Médias que não possuem letras em comum são estatisticamente diferentes

A Figura 46 exibe o gráfico *boxplot* dos resultados do ensaio de ângulo de contato (a) e *pull-out* (b) das fibras tratadas com os LI e da fibra comercial e a Tabela 12 resume as médias e os desvios-padrão dos resultados.

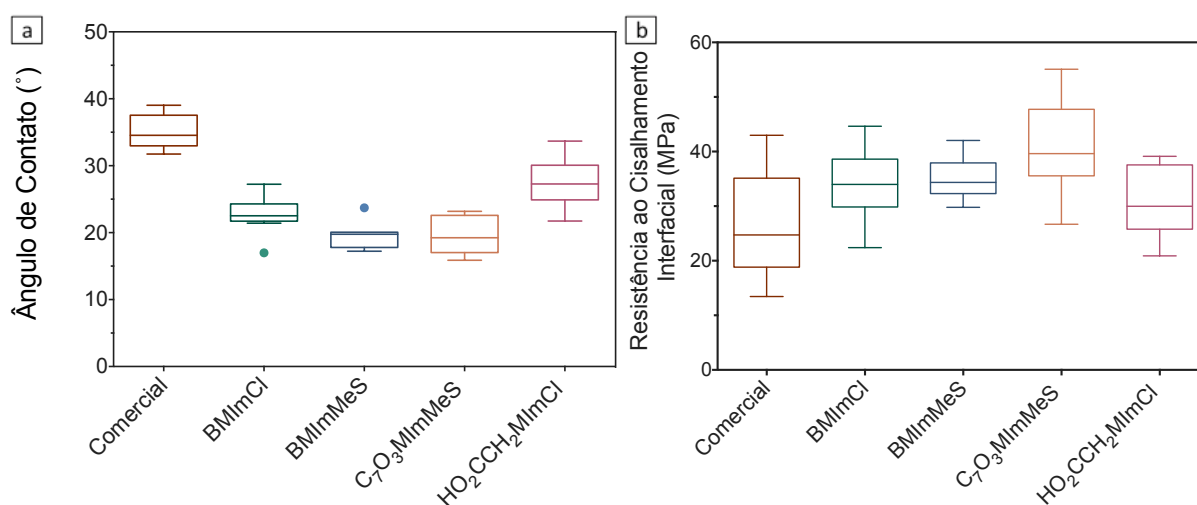


Figura 46 - *Boxplot* dos resultados do teste de ângulo de contato (a) e *pull-out* das amostras (b) das fibras comerciais e tratadas com LI.

Tabela 12 - Resultados de ângulo de contato e IFSS para as fibras comercial e tratadas com os LI.

Amostra	Ângulo de Contato	IFSS (MPa)
Comercial	34,92° (dp = 2,58) <sup>a</sup>	26,78 (dp = 9,39) <sup>a</sup>
BMImCl	22,70° (dp = 2,33) <sup>b</sup>	33,86 (dp = 6,12) <sup>b</sup>
BMImMes	19,54° (dp = 2,14) <sup>b</sup>	34,91 (dp = 3,66) <sup>b</sup>
C <sub>7</sub> O <sub>3</sub> MImMeS	19,57° (dp = 2,80) <sup>b</sup>	41,53 (dp = 8,55) <sup>c</sup>
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> MImCl	27,56° (dp = 3,36) <sup>c</sup>	30,74 (dp = 6,64) <sup>a</sup>

\* Médias que não possuem letras em comum são estatisticamente diferentes

Os valores de ângulo de contato obtidos após os tratamentos com LI revelam aumento da molhabilidade das fibras na resina epoxídica. As fibras tratadas **BMImMeS** e **BMImCl** apresentaram uma diminuição de  $15,5^\circ \pm 1,2^\circ$  e  $12,2^\circ \pm 1,0^\circ$  no ângulo de contato, respectivamente, como também um aumento na resistência ao cisalhamento interfacial de  $30,3\% \pm 11,9\%$  e de  $26,5\% \pm 12,1\%$ , respectivamente. Uma possível justificativa para o aumento da molhabilidade e da adesão é a maior rugosidade da superfície e, possivelmente, a maior energia superficial provocada pelo aparecimento de novos grupos químicos em sua superfície. Xing *et al.* (2015) também observaram uma diminuição de  $8^\circ$  no ângulo de contato e um aumento similar de 35% na IFSS entre aramida e resina epoxídica com o aumento da rugosidade e da energia superficial da fibra.

A comparação entre os resultados obtidos das amostras BMImMeS e BMImCl permite analisar o efeito dos ânions na molhabilidade e adesão da fibra. O teste paramétrico t mostrou diferença estatística entre as médias de ângulo de contato entre as duas amostras ( $p = 0,0072$ ), enquanto que não revelou diferença significativa entre os valores de IFSS ( $p = 0,6381$ ). O menor ângulo de contato obtido pela amostra BMImMeS pode ser decorrente da maior área de contato com a resina decorrente maior rugosidade da superfície e da desfibrilação, causadas possivelmente pelo rompimento das cadeias intermoleculares da fibra. Como esclarecido anteriormente, a maior basicidade do ânion metanossulfonato permite uma interação mais forte com a ligação N-H da fibra, facilitando este processo de rompimento das cadeias. No entanto, esta diferença de morfologia entre estas duas amostras não influenciou da mesma forma a adesão das fibras com a resina, uma vez que não se observou diferença significativa entre as médias da resistência ao cisalhamento interfacial.

A presença do grupo polar  $C_7O_3$  influenciou significativamente na adesão da fibra com a resina epoxídica, uma vez que a amostra  $C_7O_3MImMeS$  apresentou o maior aumento da resistência ao cisalhamento interfacial, cujo valor obtido foi  $55,1 \% \pm 15,4\%$  maior que o da fibra comercial. A miscibilidade entre a cadeia  $C_7O_3$  e as cadeias POP da resina epoxídica (Donato *et al.*, 2011) e as ligações hidrogênio entre o ânion MeS e a fibra permitem que o LI  **$C_7O_3MImMeS$**  interaja mutuamente com a fibra e a matriz, criando ligações mais fortes na interface. Já a cadeia alquílica não possui miscibilidade com a resina epoxídica (Donato *et al.*, 2012), por isso se observa uma menor resistência ao cisalhamento interfacial na amostra BMImMeS. Uma vez que a amostra  $C_7O_3MImMeS$  apresenta uma superfície lisa, é possível concluir que a formação de ligações secundárias mais fortes na interface tenha uma maior contribuição na força de adesão do que o intertravamento mecânico resultante da maior rugosidade e este efeito foi também verificado por Cheng *et al.* (2016b). No entanto, os valores de ângulo de contato para essas duas amostras não se diferem. Esta similaridade sugere que, para a molhabilidade, a rugosidade e a formação de ligações secundárias entre a aramida e a resina epoxídica contribuam em mesma intensidade. Assim, mesmo que a amostra  $C_7O_3MImMeS$  apresente uma superfície lisa, sua capacidade de formar interações secundárias com a resina aumenta sua molhabilidade. De forma inversa, a maior rugosidade da fibra tratada com **BMImMeS** compensa a ausência de grupos polares que interagiriam com a matriz pela penetração da resina nas cavidades presentes na superfície da fibra, o que promove a diminuição do ângulo de contato. Esta interpretação está de acordo com os resultados Bénard *et al.* (2007), que comparou a influência da composição química e da rugosidade no aumento da molhabilidade e verificou que este aspecto físico apresentou maior contribuição para amostras que possuíam alta rugosidade.

A amostra  $HO_2CCH_2MImCl$  apresentou o menor valor de ângulo de contato e maior valor de IFSS. Esperava-se que a cadeia lateral funcionalizada com ácido carboxílico formasse ligações hidrogênio com a matriz, criando uma forte interação interfacial. Nesse caso, algumas considerações sobre a baixa efetividade do tratamento podem ser feitas. As imagens de MEV mostraram que a fibra resultante apresentou uma superfície lisa, em comparação com os tratamentos realizados com os LI de cadeia lateral alifática. Assim, a contribuição da maior área de contato para a molhabilidade e do intertravamento mecânico na adesão pode ser desprezível. Além disso, é possível que a cadeia lateral interaja fortemente com a fibra de aramida, a partir de interações hidrogênio entre a carbonila do PPTA e o grupo hidroxila do LI, entre a amina do PPTA e carbonila do LI, entre a amina do PPTA e o ânion cloreto do LI, além de ligações hidrogênio entre as próprias moléculas do LI. Dessa forma, os grupos polares do LI podem ficar indisponíveis para interagirem com a

resina epóxídica. Embora também exista a possibilidade do grupo  $C_7O_3$  do LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** de interagir com a fibra, a cadeia mais longa e flexível do polietilenoglicol pode estar mais disponível para a interação com a resina epoxídica, o que explicaria seu melhor desempenho como compatibilizante (Schrekker et al., 2008).

Alternativamente, pode-se especular sobre um diferente mecanismo responsável pelo aumento da adesão pelos LI **BMImCl**, **BMImMeS** e **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**. Como elucidado anteriormente, os LI imidazólicos são capazes de reagir com o grupo epóxido a partir da formação do carbeno resultante da desprotonação e, portanto, participar do seu processo de cura. Dessa forma, é possível que o anel imidazólio forme ligações covalentes com a resina epoxídica. O LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**, por exemplo, apresenta uma maior facilidade de desprotonação, devido à alta acidez do próton  $H^2$ . A maior basicidade do ânion metanossulfonato e da cadeia lateral do cátion facilitam a perda do próton (Handy e Okello, 2005; Schrekker *et al.*, 2008; Visser *et al.*, 2002). Dessa forma, o melhor resultado encontrado para a tensão de cisalhamento interlaminar pode ser causada pela participação em maior extensão do **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** na cura da resina, além da formação de interações de hidrogênio provocadas pela cadeia polar, como representado na Figura 47. A ineficácia do tratamento com o LI **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MIm**, por outro lado, poderia resultar da maior estabilidade deste LI consequente das fortes interações entre os íons Cl e HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MIm, que pode dificultar o processo de desprotonação. Como resultado, o LI não participa da cura da resina, portanto não contribui com a adesão. O aumento da IFSS da amostra C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS (de 55,1 % ± 15,4%), em proporção semelhante ao aumento de 40% na IFSS encontrado por Cheng *et al.* (2016a), corroboram esta interpretação, uma vez que os autores atribuíram a esse aumento de adesão a formação de ligações covalentes entre grupos químicos presentes na superfície da aramida com a resina epoxídica.

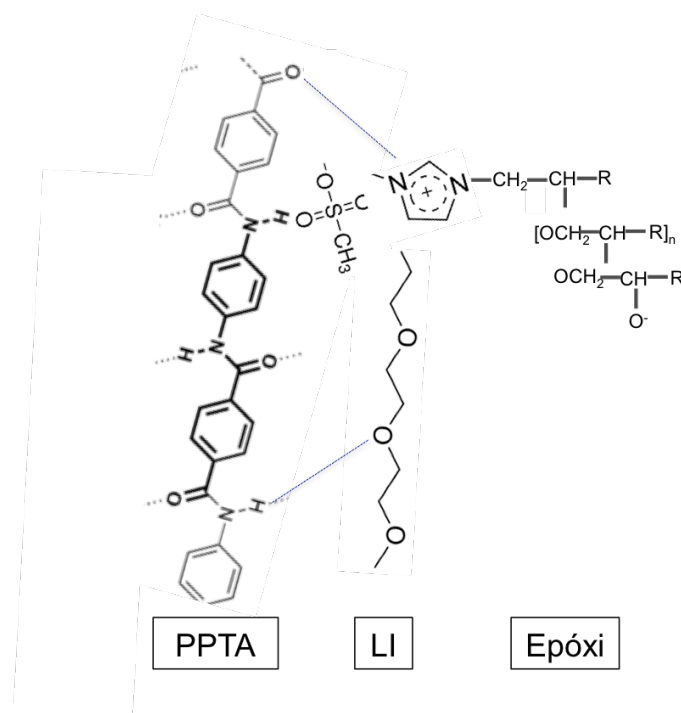


Figura 47 - Possíveis interações entre o sistema Kevlar/LI/resina epoxídicas.

#### 4.3.1 Influência da concentração do tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** na molhabilidade e na adesão

A Figura 48 exibe o perfil das gotas de resina epoxídica nos filamentos das fibras tratadas com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** em diferentes concentrações e a Figura 49 exibe os gráficos *boxplot* dos resultados dos testes de ângulo de contato e *pull-out*. Os valores de ângulo de contato obtidos não apresentaram médias significativamente diferentes (teste t,  $p = 0,3416$ ). As resistências ao cisalhamento interfacial obtidas pelo teste de *pull-out* também não apresentaram diferença relevante (teste t;  $p = 0,5208$ ). É possível que os testes realizados não sejam sensíveis o suficiente para detectarem a influência de diferentes concentrações de líquido iônico nas propriedades da interface fibra de aramida e resina. Ainda assim, observou-se aumento significativo na molhabilidade e na adesão com o tratamento com uma menor concentração de LI, o que permite uma redução considerável do custo do tratamento. Por esse motivo, escolheu-se realizar o tratamento nos tecidos de aramida com a menor concentração.

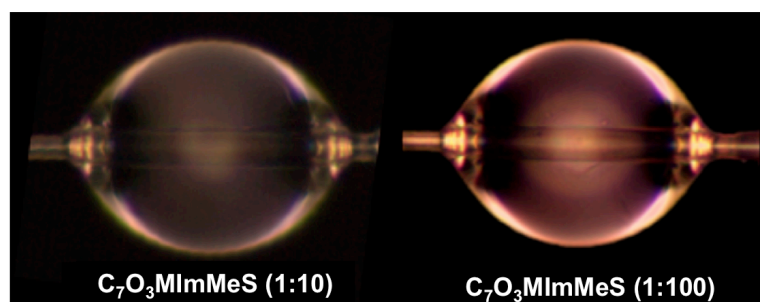


Figura 48 - Perfil da gota da resina epoxídica para o tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** realizado em duas concentrações (razão mássica LI: aramida de 1:10 e 1:100).

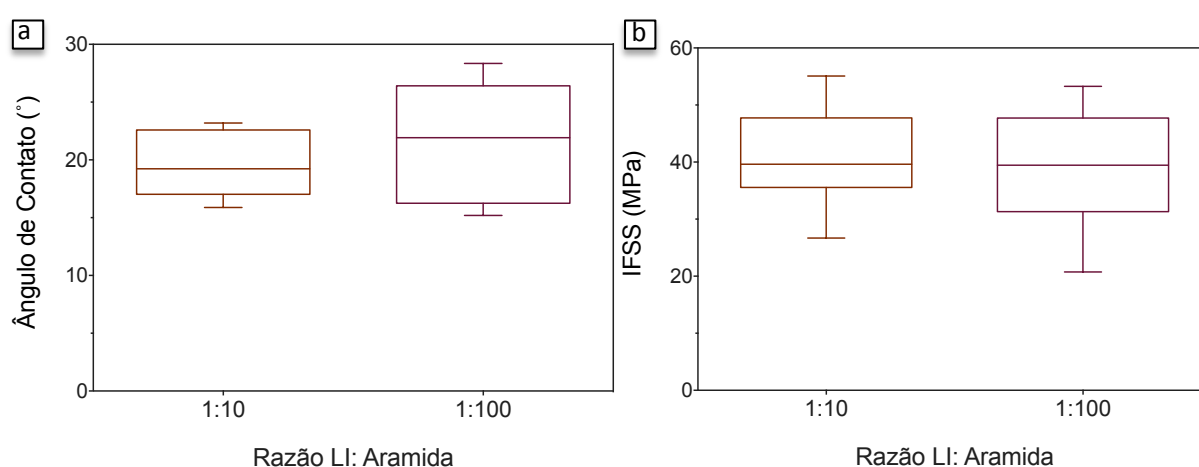


Figura 49 - *Boxplot* dos resultados do tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** em diferentes concentrações: (a) resultados de ângulo de contato, (b) resultados do teste de *pull-out*

#### 4.4 Efeito do tratamento dos tecidos de aramida nas propriedades mecânicas do compósito

Para verificar a influência do tratamento com LI nas propriedades mecânicas do compósito aramida/resina epoxídica, o tecido de aramida foi tratado com o LI **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**, que apresentou os melhores resultados de adesão e molhabilidade e não provocou decréscimo na resistência mecânica da fibra. Como os resultados de IFSS e ângulo de contato das fibras tratadas com as duas concentrações não apresentaram diferença estatisticamente significativa, utilizou-se a menor concentração de LI (razão mássica LI:tecido de 1:100) para o tratamento. A Tabela 13 resume os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados para os compósitos feitos com o tecido comercial e com o tecido tratado.



A Figura 50 mostra as curvas tensão × deformação representativas das amostras do compósito comercial e tratado. Para o gráfico, foram escolhidas as curvas dos corpos de prova que apresentaram valores de tensão de ruptura e de módulo próximos às médias de cada grupo de amostra. A pequena queda observada em 0,5 % da deformação é resultante da retirada do extensômetro. Há uma tendência clara de aumento da tensão de ruptura e do módulo com o tratamento dos tecidos com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS**, possivelmente resultante de uma maior interação entre as fibras e a resina na interface. No entanto, é necessário que o ensaio seja realizado em um número maior de amostras para que se confirme este comportamento.

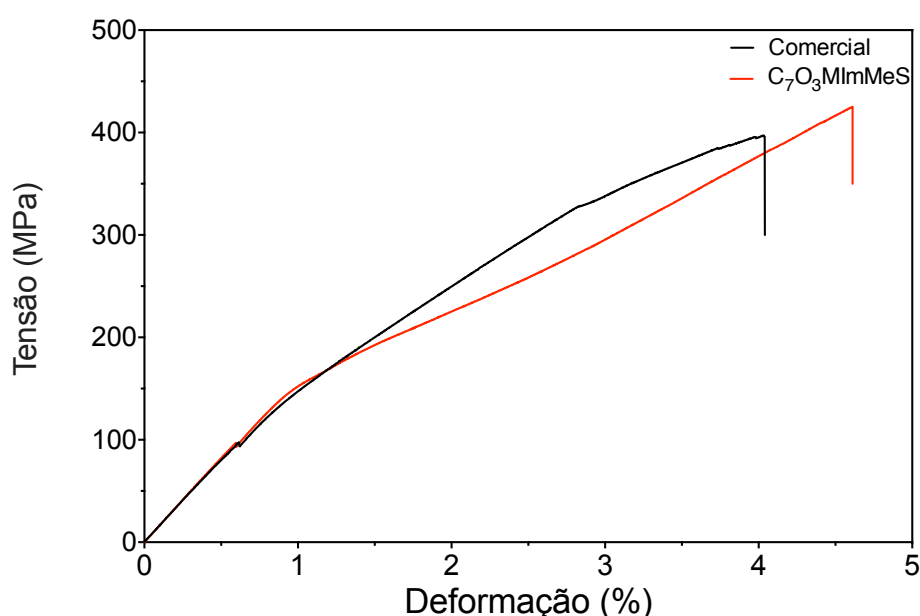


Figura 50 - Gráfico tensão x deformação típicos dos compósitos.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos nos testes mecânicos dos compósitos

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência <i>Short Beam</i> (MPa)
Comercial	365,7 (dp = 79,88) <sup>a</sup>	16,54 (dp = 2,18) <sup>a</sup>	26,39 (dp = 2,13) <sup>a</sup>
C <sub>7</sub> O <sub>3</sub> MImMeS	419,1 (dp = 25,38) <sup>a</sup>	17,40 (dp = 2,00) <sup>a</sup>	30,90 (dp = 5,44) <sup>b</sup>

\* Médias que não possuem letras em comum são estatisticamente diferentes

O compósito fabricado com o tecido tratado apresentou um aumento de  $17,1\% \pm 6,4\%$  na tensão de cisalhamento interlaminar ( $30,90 \text{ MPa} \pm 1,57$ ) em relação ao compósito

produzido com o tecido comercial ( $26,49 \text{ MPa} \pm 0,62$ ). Lin (2002) relatou um valor parecido de ILSS de  $25,4 \text{ MPa}$  entre a fibra de Kevlar e a resina epoxídica. Este mesmo autor obteve um aumento de 12% no ILSS após tratar as fibras com ácido bromoacético. No entanto, o tratamento com o ácido provocou uma redução de 15 % na resistência à tração da fibra.

A Figura 51 (a) mostra o gráfico tensão x deformação de duas curvas típicas da amostra comercial e da amostra  $\text{C}_7\text{O}_3\text{MImMeS}$  e a Figura 51 (b) exibe o gráfico *boxplot* dos resultados. A tensão considerada para o cálculo da ILSS foi àquela que antecedeu a maior queda de tensão e está indicada no gráfico. A maior variabilidade entre os resultados obtidos do compósito fabricado com o tecido tratado pode ser resultante de uma possível não homogeneidade do cobrimento do líquido iônico no tecido. Esta irregularidade pode ter sido causada pela presença de vincos nos tecidos tratados, originados das dobras necessárias para a inserção dos tecidos na vidraria. Por isso, sugere-se a utilização de equipamentos maiores ou uma modificação da atual metodologia, de forma que não seja necessária a dobra do tecido para a realização do tratamento.

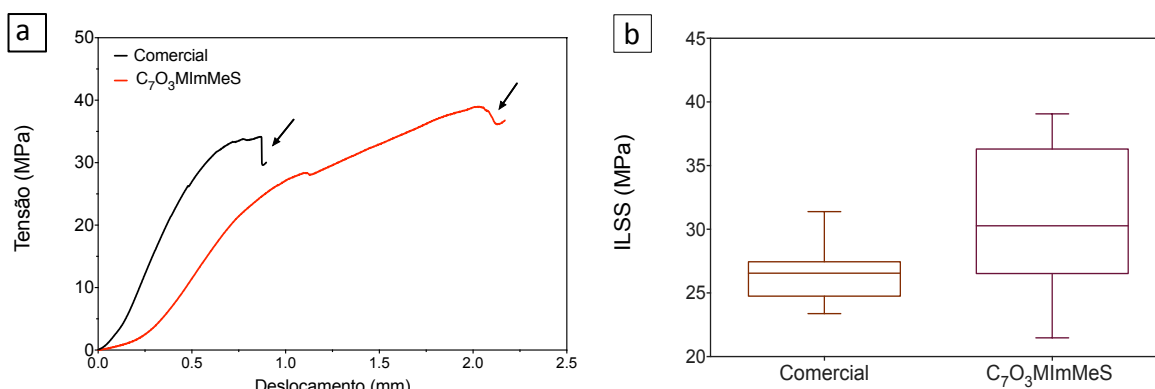


Figura 51 – Gráfico tensão x deformação obtido do ensaio *short beam* e *boxplot* dos resultados

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a influência do tratamento de fibras de aramida com os LI imidazólicos cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólico, cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólico, metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometil éter-3-metilimidazólico e metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólico. Os tratamentos introduziram novos grupos químicos na superfície da fibra, conforme o aparecimento de novas bandas nos espectros de FTIR. Os deslocamentos das bandas dos grupos N-H e C=O no espectro das fibras tratadas indicam a interação destes grupos com os LI.

As fibras tratadas com os LI não funcionalizados (**BMImCl** e **BMImMeS**) apresentaram maior rugosidade, menor adsorção de LI e menor resistência mecânica, em comparação aos LI funcionalizados (**C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl**). É possível que o grupo alquila ligado ao anel imidazólico seja responsável por uma repulsão entre as cadeias de PPTA, devido a sua menor afinidade com a fibra. Dessa forma, há rompimento das camadas da estrutura fibrilar da aramida, causando uma diminuição da resistência mecânica. Já os grupos polares das cadeias laterais ligadas ao anel imidazólico dos LI funcionalizados, por sua vez, possivelmente interagem com o PPTA, resultando em uma aproximação das fibras. Assim, não ocorrem danos na estrutura da fibra e sua resistência mecânica não é afetada. Essa maior afinidade com a aramida também pode explicar a proximidade das fibras, o cobrimento homogêneo dos LI em sua superfície e o maior percentual mássico dos LI funcionalizados nas fibras tratadas. Além disso, as amostras **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** e **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** apresentaram uma maior temperatura inicial de degradação térmica, o que indica uma maior estabilidade térmica das fibras tratadas. As fibras tratadas com **BMImMeS** apresentaram menor resistência mecânica e maior degradação física em relação às amostras **BMImCl**. Este comportamento pode ser explicado pela maior basicidade do ânion metanossulfonato, que facilita o rompimento da ligação N-H da molécula de PPTA e causa a quebra as ligações hidrogênio intermoleculares entre as cadeias moleculares da fibra em maior extensão.

Os resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contato e *pull-out* sugerem que o aumento da rugosidade da fibra e a formação de interações secundárias entre a cadeia lateral do cátion e a resina sejam os efeitos responsáveis pelo aumento da molhabilidade e adesão. O maior valor da resistência ao cisalhamento interfacial obtido pelo tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** indica que a formação de ligações entre o LI e a resina epoxídica seja o fator de maior contribuição para a adesão entre a fibra e a matriz. As piores propriedades interfaciais observadas na amostra **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** em comparação àquelas dos demais

tratamentos é possivelmente decorrente da menor rugosidade da superfície da fibra, bem como da menor interação entre o LI e a resina epoxídica, resultante das fortes interações entre a cadeia lateral  $\text{HO}_2\text{CCH}_2$  e a fibra.

A participação dos LI imidazólicos na cura da resina epoxídica, resultando na formação de ligações covalentes entre o LI e a matriz também poderia justificar os resultados obtidos. Neste caso, a maior adesão obtida do tratamento com **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** poderia ser explicada pela maior facilidade de desprotonação deste LI, etapa que antecede a reação entre o LI e os grupos epóxido, consequente da basicidade do ânion metanossulfonato e da cadeia lateral. Já as fortes interações entre o cátion e o ânion do LI **HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MImCl** o tornam menos suscetível a desprotonação, o que justificaria seu pior desempenho na compatibilização entre a fibra e a matriz.

A fibra tratada com uma concentração menor de **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** também apresentou aumento significativo na molhabilidade e adesão. O compósito fabricado com o tecido tratado com a menor concentração deste LI apresentou maior resistência ao cisalhamento interlaminar e uma tendência de aumento da resistência à tração e módulo, resultantes da maior interação entre a fibra e a matriz epoxídica. Além disso, o LI não afetou o desempenho mecânico da fibra e, por isso, dentre os LI utilizados, o **C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>MImMeS** apresenta-se como uma alternativa de tratamento de fibras de aramida para o aumento das propriedades interfaciais de compósitos de matriz epoxídica reforçados com fibras de aramida.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar as fibras tratadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) para se obter uma melhor compreensão do comportamento do LI na fibra e, então, sintetizar um LI que otimize as propriedades interfaciais do compósito.
- Realizar o tratamento em diferentes durações e concentrações dos LI, de maneira a otimizar o processo.
- Realizar o tratamento sem a utilização do banho de ultrassom e investigar as propriedades interfaciais entre a aramida e a resina epoxídica.
- Tratar as fibras com um LI funcionalizado com ácido carboxílico que apresente uma maior cadeia lateral, de forma que diminua a interação do grupo polar com a fibra para melhor sua interação com a resina.
- Realizar a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para investigar a participação dos LI na cura da resina epoxídica

## REFERÊNCIAS

- Ahmed, D., Hongpeng, Z., Haijuan, K., Jing, L., Yu, M., Muhuo, Y., 2014. Microstructural developments of poly (*p*-phenylene terephthalamide) fibers during heat treatment process: a review. *Mater. Res.* 17, 1180–1200. doi:10.1590/1516-1439.250313
- ASTM D2344-16, Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, 2016. ASTM International.
- ASTM D3039-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, 2014. ASTM International.
- ASTM D3878-16, Standard Terminology for Composite Materials, 2016. ASTM International.
- Bénard, Q., Fois, M., Grisel, M., 2007. Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 253, 4753–4758. doi:10.1016/j.apsusc.2006.10.049
- Brandt, A., Ray, M.J., To, T.Q., Leak, D.J., Murphy, R.J., Welton, T., 2011. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid/water mixtures. *Green Chem.* 13, 2489. doi:10.1039/c1gc15374a
- Carroll, B.J., 1976. The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems. *J. Colloid Interface Sci.* 57, 488–495.
- Chen, P., Wang, J., Wang, B., Li, W., Zhang, C., Li, H., Sun, B., 2009. Improvement of interfacial adhesion for plasma-treated aramid fiber-reinforced poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite and fiber surface aging effects. *Surf. Interface Anal.* 41, 38–43. doi:10.1002/sia.2972
- Cheng, Z., Li, B., Huang, J., Chen, T., Liu, Y., Wang, X., Liu, X., 2016a. Covalent modification of Aramid fibers' surface via direct fluorination to enhance composite interfacial properties. *Mater. Des.* 106, 216–225. doi:10.1016/j.matdes.2016.05.120
- Cheng, Z., Wu, P., Gao, J., Wang, X., Ren, M., Li, B., Luo, L., Liu, X., 2016b. Structural evolution of fluorinated aramid fibers with fluorination degree and dominant factor for its adhesion property. *J. Fluor. Chem.* 188, 139–146. doi:10.1016/j.jfluchem.2016.06.018
- Day, R.J., Hewson, K.D., Lovell, P.A., 2002. Surface modification and its effect on the interfacial properties of model aramid-fibre/epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 62, 153–166.
- De Lange, P.J., Mäder, E., Mai, K., Young, R.J., Ahmad, I., 2001. Characterization and micromechanical testing of the interphase of aramid-reinforced epoxy composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 32, 331–342.
- Della Volpe, C., Penati, A., Peruzzi, R., Siboni, S., Toniolo, L., Colombo, C., 2000. The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection. *J. Adhes. Sci. Technol.* 14, 273–299.
- Denchev, Z., Dencheva, N., 2012. Manufacturing and properties of aramid reinforced composites. *Synth. Polym.-Polym. Compos.* 251–280.
- Deng, T., Zhang, G., Dai, F., Zhang, F., 2016. Mild surface modification of para-aramid fiber by dilute sulfuric acid under microwave irradiation. *Text. Res. J.* 87, 799–806. doi:10.1177/0040517516639831

- Dewilde, S., Dehaen, W., Binnemans, K., 2016. Ionic liquids as solvents for PPTA oligomers. *Green Chem* 18, 1639–1652. doi:10.1039/C5GC02185E
- Donato, K.Z., Lavorgna, M., Donato, R.K., Raucci, M.G., Buonocore, G.G., Ambrosio, L., Schrekker, H.S., Mauler, R.S., 2017. High Amorphous Vinyl Alcohol-Silica Bionanocomposites: Tuning Interface Interactions with Ionic Liquids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 1094–1105. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02379
- Donato, R.K., Benvegnú, M.A., Furlan, L.G., Mauler, R.S., Schrekker, H.S., 2010. Imidazolium salts as liquid coupling agents for the preparation of polypropylene-silica composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 304–307. doi:10.1002/app.31531
- Donato, R.K., Donato, K.Z., Schrekker, H.S., Matějka, L., 2012. Tunable reinforcement of epoxy-silica nanocomposites with ionic liquids. *J. Mater. Chem.* 22, 9939. doi:10.1039/c2jm30830d
- Donato, R.K., Lavorgna, M., Musto, P., Donato, K.Z., Jager, A., Stefanek, P., Schrekker, H.S., Matejka, L., 2015. The role of ether-functionalized ionic liquids in the sol-gel process: Effects on the initial alkoxide hydrolysis steps. *J. Colloid Interface Sci.* 447, 77–84. doi:10.1016/j.jcis.2015.01.079
- Donato, R.K., Matějka, L., Schrekker, H.S., Pleštil, J., Jigounov, A., Brus, J., Šlouf, M., 2011. The multifunctional role of ionic liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 21, 13801. doi:10.1039/c1jm11752a
- DuPont, Kevlar Technical Guide.
- Fei, Z., Zhao, D., Geldbach, T.J., Scopelliti, R., Dyson, P.J., 2004. Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and pKa Determination. *Chem. - Eur. J.* 10, 4886–4893. doi:10.1002/chem.200400145
- Gilbert, M., 2016. *Brydson's plastics materials*. Elsevier, Boston, MA.
- Graupner, N., 2014. Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results.pdf. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 63, 133–148.
- Gu, R., Yu, J., Hu, C., Chen, L., Zhu, J., Hu, Z., 2012. Surface treatment of para-aramid fiber by argon dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Appl. Surf. Sci.* 258, 10168–10174. doi:10.1016/j.apsusc.2012.06.100
- Haijuan, K., Peng, Y., Cuiqing, T., Muhuo, Y., 2015. Surface modification of poly(*p*-phenylene terephthalamide) fibers with HDI assisted by supercritical carbon dioxide. *RSC Adv* 5, 58916–58920. doi:10.1039/C5RA07919E
- Handy, S.T., Okello, M., 2005. The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange. *J. Org. Chem.* 70, 1915–1918. doi:10.1021/jo0480850
- Jia, C., Chen, P., Wang, Q., Li, B., Chen, M., 2012. Wetting and adhesion behavior of armos fibers after dielectric barrier discharge plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 125, 433–438. doi:10.1002/app.35631
- Jia, C., Chen, P., Wang, Q., Wang, J., Xiong, X., Ma, K., 2016. The effect of atmospheric-pressure air plasma discharge power on adhesive properties of aramid fibers. *Polym. Compos.* 37, 620–626. doi:10.1002/pc.23219
- Kalantar, J., Drzal, L.T., 1990. The bonding mechanism of aramid fibres to epoxy matrices. *J. Mater. Sci.* 25, 4186–4193.
- Kim, J.-K., Mai, Y.W., 1998. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, 1st ed. ed. Elsevier Sciences, Amsterdam ; New York.

- Leonard Hollaway, 1994. Handbook of polymer composites for engineers. Woodhead Publishing, Abington Hall, Abington.
- Li, C., Zhen, Q., Luo, Z., Lu, S., 2015. Effect of calcium chloride on the surface properties of Kevlar fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, n/a-n/a. doi:10.1002/app.41358
- Li, J., Xia, Y.C., 2010. Interfacial characteristics of an epoxy composite reinforced with phosphoric acid-functionalized Kevlar fibers. *Mech. Compos. Mater.* 46, 211–214.
- Li, S., Han, K., Rong, H., Li, X., Yu, M., 2014. Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, n/a-n/a. doi:10.1002/app.40250
- Lin, J.-S., 2002. Effect of surface modification by bromination and metalation on Kevlar fibre-epoxy adhesion. *Eur. Polym. J.* 38, 79–86.
- Lin, T.K., Wu, S.J., Lai, J.G., Shyu, S.S., 2000. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites. *Compos. Sci. Technol.* 60, 1873–1878.
- Liu, L., Huang, Y.D., Zhang, Z.Q., Jiang, Z.X., Wu, L.N., 2008. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2594–2599. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.091
- Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Gérard, J.-F., Pham, T.N., 2015. Polymers and Ionic Liquids: A Successful Wedding. *Macromol. Chem. Phys.* 216, 359–368. doi:10.1002/macp.201400425
- Livi, S., Silva, A.A., Thimont, Y., Nguyen, T.K.L., Soares, B.G., Gérard, J.-F., Duchet-Rumeau, J., 2014. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block-epoxy prepolymer mixtures. *RSC Adv.* 4, 28099. doi:10.1039/c4ra03643c
- Lu, J., Yan, F., Texter, J., 2009. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* 34, 431–448. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001
- MacMillan, A.C., McIntire, T.M., Epstein, S.A., Nizkorodov, S.A., 2014. Effect of Alkyl Chain Length on Hygroscopicity of Nanoparticles and Thin Films of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* 118, 29458–29466. doi:10.1021/jp503049j
- Mader, A., Kondor, A., Schmid, T., Einsiedel, R., Müssig, J., 2016. Surface properties and fibre-matrix adhesion of man-made cellulose epoxy composites – Influence on impact properties. *Compos. Sci. Technol.* 123, 163–170. doi:10.1016/j.compscitech.2015.12.007
- Maka, H., Spychaj, T., Pilawka, R., 2012. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5197–5206. doi:10.1021/ie202321j
- Mąka, H., Spychaj, T., Zenker, M., 2015. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* 31, 192–198. doi:10.1016/j.jiec.2015.06.023
- Maksym, P., Tarnacka, M., Dzienia, A., Matuszek, K., Chrobok, A., Kaminski, K., Paluch, M., 2017. Enhanced Polymerization Rate and Conductivity of Ionic Liquid-Based Epoxy Resin. *Macromolecules* 50, 3262–3272. doi:10.1021/acs.macromol.6b02749
- Mazumdar, S.K., 2002. Composites manufacturing: materials, product, and process engineering / Sanjay K. Mazumdar. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- McCoy, J.D., Ancipink, W.B., Clarkson, C.M., Kropka, J.M., Celina, M.C., Giron, N.H., Hailesilassie, L., Fredj, N., 2016. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Struct. Dyn. Polym. Stud. X-Ray Neutron Muon Scatt.* 105, 243–254. doi:10.1016/j.polymer.2016.10.028



- Milyochin, Y.M., Gusev, S.A., Lunkina, G.V., Sokolov, V.V., Tikhonov, I.V., Shchetinin, V.M., 2016. Aramid fiber reinforced epoxy composites: Fiber–matrix joint. *Theor. Found. Chem. Eng.* 50, 816–821. doi:10.1134/S004057951605016X
- Nguyen, T.K.L., Livi, S., Soares, B.G., Pruvost, S., Duchet-Rumeau, J., Gérard, J.-F., 2016. Ionic liquids: A New Route for the Design of Epoxy Networks. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 481–490. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00953
- Nomura, R., Masuda, T., 2004. Acetylenic Polymers, Substituted. *Encycl. Polym. Sci. Technol.*
- Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F., Balard, H., 1999. Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography. *Carbon* 37, 1265–1274.
- Park, S.-., Seo, M.K., Ma, T.J., Lee, D.-R., 2002. Effect of Chemical Treatment of Kevlar Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Composites. *J. Colloid Interface Sci.* 252, 249–255. doi:10.1006/jcis.2002.8479
- Rahmathullah, M.A.M., Jeyarajasingam, A., Merritt, B., VanLandingham, M., McKnight, S.H., Palmese, G.R., 2009. Room Temperature Ionic Liquids as Thermally Latent Initiators for Polymerization of Epoxy Resins. *Macromolecules* 42, 3219–3221. doi:10.1021/ma802669k
- Rao, Y., Waddon, A.J., Farris, R.J., 2001. Structure–property relation in poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) fibers. *Polymer* 42, 5937–5946. doi:10.1016/S0032-3861(00)00905-8
- Rawlings, R., Matthews, F., 1999. *Composite Materials: Engineering and Science*. Woodhead Publishing.
- Ray, S.S., 2013. *Environmentally friendly polymer nanocomposites: types, processing and properties*, Woodhead Publishing series in composites science and engineering. Woodhead Publishing, Oxford, UK.
- Sa, R., Yan, Y., Wang, L., Li, Y., Zhang, L., Ning, N., Wang, W., Tian, M., 2015. Improved adhesion properties of poly-*p*-phenyleneterephthamide fibers with a rubber matrix via UV-initiated grafting modification. *RSC Adv* 5, 94351–94360. doi:10.1039/C5RA19161K
- Sa, R., Yan, Y., Wei, Z., Zhang, L., Wang, W., Tian, M., 2014. Surface Modification of Aramid Fibers by Bio-Inspired Poly(dopamine) and Epoxy Functionalized Silane Grafting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 21730–21738. doi:10.1021/am507087p
- Sabu, T., Kuruvilla, J., Sant Kumar, M., Koichi Goda, Meyyarappallil, S., 2012. *Polymer Composites: Volume 1*. doi:10.1002/9783527645213
- Schrekker, H.S., Silva, D.O., Gelesky, M.A., Stracke, M.P., Schrekker, C.M.L., Gonçalves, R.S., Dupont, J., 2008. Preparation, cation-anion interactions and physicochemical properties of ether-functionalized imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 426–433.
- Seki, S., Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Ohno, Y., Usami, A., Mita, Y., Watanabe, M., Terada, N., 2006. Highly reversible lithium metal secondary battery using a room temperature ionic liquid/lithium salt mixture and a surface-coated cathode active material. *Chem. Commun.* 544–545.
- Silva, A.A., Livi, S., Netto, D.B., Soares, B.G., Duchet, J., Gérard, J.-F., 2013. New epoxy systems based on ionic liquid. *Polymer* 54, 2123–2129. doi:10.1016/j.polymer.2013.02.021

- Soares, B.G., Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Gerard, J.-F., 2011. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 826–834. doi:10.1002/mame.201000388
- Sonnier, R., Dumazert, L., Livi, S., Nguyen, T.K.L., Duchet-Rumeau, J., Vahabi, H., Laheurte, P., 2016. Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks. *Polym. Degrad. Stab.* 134, 186–193. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.009
- Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M.-C., Chu, Y.-H., 2009. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules* 14, 3780–3813. doi:10.3390/molecules14093780
- Su, M., Gu, A., Liang, G., Yuan, L., 2011. The effect of oxygen-plasma treatment on Kevlar fibers and the properties of Kevlar fibers/bismaleimide composites. *Appl. Surf. Sci.* 257, 3158–3167. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.133
- Sun, Y., Liang, Q., Chi, H., Zhang, Y., Shi, Y., Fang, D., Li, F., 2014. The application of gas plasma technologies in surface modification of aramid fiber. *Fibers Polym.* 15, 1–7. doi:10.1007/s12221-014-0001-x
- Tang, S., Baker, G.A., Zhao, H., 2012. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 41, 4030. doi:10.1039/c2cs15362a
- Throckmorton, J.A., Watters, A.L., Geng, X., Palmese, G.R., 2013. Room temperature ionic liquids for epoxy nanocomposite synthesis: Direct dispersion and cure. *Compos. Sci. Technol.* 86, 38–44. doi:10.1016/j.compscitech.2013.06.016
- Villar-Rodil, S., Paredes, J.I., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2001. Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy Studies of the Thermal Degradation of Nomex Aramid Fibers. *Chem. Mater.* 13, 4297–4304. doi:10.1021/cm001219f
- Visser, A.E., Swatoski, R.P., Reichert, W.M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J.H., Rogers, R.D., 2002. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2523–2529. doi:10.1021/es0158004
- WAGNER, H., 1990. Spreading Of Liquid Droplets On Cylindrical Surfaces - Accurate Determination Of Contact-Angle. *J. Appl. Phys.* 67, 1352–1355. doi:10.1063/1.345689
- Wang, C.X., Du, M., Lv, J.C., Zhou, Q.Q., Ren, Y., Liu, G.L., Gao, D.W., Jin, L.M., 2015. Surface modification of aramid fiber by plasma induced vapor phase graft polymerization of acrylic acid. I. Influence of plasma conditions. *Appl. Surf. Sci.* 349, 333–342. doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.036
- Wang, J., Chen, P., Li, H., Li, W., Wang, B., Zhang, C., Ni, R., 2008. Surface characteristic of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers with oxygen plasma treatment. *Surf. Interface Anal.* 40, 1299–1303. doi:10.1002/sia.2890
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 28, 988–994.
- Xie, F., Xing, L., Liu, L., Liu, Y., Zhong, Z., Jia, C., Wang, W., Wang, C., Zhao, M., Huang, Y., 2017. Surface ammonification of the mutual-irradiated aramid fibers in 1,4-dichlorobutane for improving interfacial properties with epoxy resin: ARTICLE. *J. Appl. Polym. Sci.* 134. doi:10.1002/app.44924

- Xing, L., Liu, L., Huang, Y., Jiang, D., Jiang, B., He, J., 2015. Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation. *Compos. Part B Eng.* 69, 50–57. doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.027
- Xu, H., Tong, X., Zhang, Y., Li, Q., Lu, W., 2016. Mechanical and electrical properties of laminated composites containing continuous carbon nanotube film interleaves. *Compos. Sci. Technol.* 127, 113–118. doi:10.1016/j.compscitech.2016.02.032
- Xuan, X., Wang, N., Xue, Z., 2012. Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and theoretical calculation of 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 96, 436–443. doi:10.1016/j.saa.2012.05.051
- Yilmaz, D.E., 2015. Modeling failure mechanisms of poly(*p*-phenylene terephthalamide) fiber using reactive potentials. *Comput. Mater. Sci.* 109, 183–193. doi:10.1016/j.commatsci.2015.07.010
- Yuan, Y., Song, S., Deng, S., Wang, Q., Feng, Q., Xiong, C., Dong, L., 2016. Scatheless active functionalized poly( *p* -phenylene terephthalamide) fibres and their outstanding potential in enhancing interface adhesion with polymer matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, n/a-n/a. doi:10.1002/app.43018
- Yue, C.Y., Padmanabhan, K., 1999. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites. *Compos. Part B Eng.* 30, 205–217.
- Zhang, J.M., Mousavi, Z., Soykeabkaew, N., Smith, P., Nishino, T., Peijs, T., 2010. All-Aramid Composites by Partial Fiber Dissolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 919–926. doi:10.1021/am900859c
- Zhang, L., Zhang, Z., Sun, Y., Jiang, B., Li, X., Ge, X., Wang, J., 2013. Ether-Functionalized Ionic Liquids with Low Viscosity for Efficient SO<sub>2</sub> Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 16335–16340. doi:10.1021/ie4022682